ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

136. BAND, 5. HEFT

MIT 7 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1928

Ausgegeben September 1928
Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M 4.— pro Druckbogen.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grösseren Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen. Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Markgrafenstr. 4—6 zu senden. Die Titel der eingegangenen Werke werden veröffentlicht. Nähere Besprechung behält sich die Redaktion vor.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstrasse 22.

Beiträge zur Kenntnis des Denitrierprozesses in der Kunstseidefabrikation.

Von

A. Nádai.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 6. 28.)

Die Reaktionskinetik der Verseifung von Cellulosenitrat mit Natriumsulfhydrat wird experimentell verfolgt. Es zeigt sich hierbei, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die gleiche Funktion ausgedrückt werden kann, wie bei einer Reaktion erster Ordnung, obwohl die Verseifung eine Reaktion im heterogenen System ist. Temperatur, Laugenkonzentration, ferner Zusätze von Quellungsmittel beeinflussen die Geschwindigkeit analog zu denen der Reaktion im homogenen System. Das bei der Verseifung sekundär gebildete Ammoniak wirkt als Katalysator. Die Oxydationsvorgänge, die das Sulfhydrat durchläuft, wurden geprüft.

I. Einleitung.

In der Fabrikation der Kollodiumseide spielt neben der Herstellung des Ausgangsprodukts, d. h. der Nitrierung der Cellulose, ein zweiter chemischer Prozess, die Denitrierung der erzeugten Seidenfäden eine wichtige, für die Beschaffenheit des fertigen Produkts fast ausschlaggebende Rolle. Während aber die Praxis des Nitrierbetriebes sich auf die Hilfe einer auf ein halbes Jahrhundert zurückgehenden wissenschaftlichen Forschungsarbeit stützen kann, fehlt der Kunstseidefabrikation auf dem Gebiete der Denitrierung jegliche Unterstützung durch ähnliche systematische Forschungsarbeit. Dieser Umstand hat seine natürlichen Gründe zunächst in der verhältnismässig kurzen Entwicklungsgeschichte der Kunstseideindustrie, dann aber darin, dass die Herstellung von Cellulosenitrat die Grundlage auch für andere wichtige Gebiete der chemischen Industrie bildet. Der Chemiker in der Nitroseidenfabrikation empfindet den Mangel an Literaturangaben und an einer wissenschaftlichen Bearbeitung der technischen Probleme bei dem komplizierten Denitrierprozess besonders schwer.

Diesem Bedürfnis entsprechend wurde in vorliegender Arbeit versucht, die Denitrierung, d. h. die Verseifung des Cellulosenitrats mittels Natriumsulfhydrat, in reaktionskinetischer und analytischer Hinsicht systematisch zu verfolgen.

II. Der Denitrierungsprozess.

1. Allgemeines über die Denitrierung.

Bei der Herstellung der Kunstseidenfäden nach dem sogenannten Nitro- oder Kollodiumverfahren (Chardonnet- und Lehnerseide) wird die zunächst aus Cellulosenitrat bestehende Kunstseide denitriert, um ihr den explosiven Charakter bzw. die leichte Entflammbarkeit zu nehmen.

Gleich den Estern anderer Alkohole kann das Nitrat, d. h. der Salpetersäureester der Cellulose, sowohl durch Säuren wie durch Alkalien verseift werden. Bei der Verseifung durch Säuren wird der Salpetersäurerest NO_3 durch andere Säurereste ersetzt, durch verdünnte Salpetersäure (spez. Gewicht 1·32) sogar dem Nitrat teilweise entzogen. Dieser Vorgang wurde von Chardonnet in seinen ersten Patenten bereits zur Denitrierung empfohlen (vgl. Süvern, Die künstliche Seide, 3. Aufl., S. 5).

Bei der alkalischen Verseifung wird die Nitrogruppe an Alkali gebunden, wobei unter Umständen die Cellulose mit ihrer faserigen Struktur erhalten bleiben kann. Ferner ist es möglich, Cellulosenitrat durch verschiedene Reduktionsmittel zu Hydrat zu reduzieren, z. B. durch Ferro-, Cupro-, Stannosalze usw.

Für die Kunstseidefabrikation ist bezüglich der Denitrierung naturgemäss die Beschaffenheit des dabei erhaltenen Celluloseprodukts massgebend. Daher scheiden sämtliche Prozesse von vornherein aus, bei denen Cellulose abgebaut oder hydrolysiert werden kann. Solche Wirkung haben jedoch die meisten der soeben kurz erwähnten Verseifungsmittel.

Die Schwefelwasserstoffverbindungen der Alkalien gelten in dieser Hinsicht als die harmlosesten Denitriermittel. Als Alkalisalze einer äusserst leicht oxydierbaren Säure bilden sie sozusagen die Brücke zwischen den rein verseifend wirkenden Alkalihydraten einerseits und den bloss reduzierenden Metallsalzen andererseits, ohne die extremen Wirkungen der einen und der anderen. Infolgedessen hat schon Chardonnet auf die Schwefelalkalien zurückgegriffen, da aber die Allalisulfide in ihrer Wirkung auf das feine Cellulosegebilde sich als noch immer zu stark alkalisch erwiesen, wurden sie später durch Sulfhydrate ersetzt.

Die Frage, ob es sich bei der Denitrierung um eine Verseifung oder bloss um einen Reduktionsvorgang handelt, lässt sich am zutreffendsten dahin beantworten, dass beide Vorgänge sich nebenein-

ander abspielen. In bezug auf das Cellulosenitrat vollzieht sich die Denitrierung als eine alkalische Verseifung, gleichzeitig durchläuft das dabei entstehende Natriumnitrat verschiedene Reduktionsvorgänge über Nitrit bis zum Ammoniak, unter Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel. Dieser letztere geht wiederum mit dem überschüssigen Sulfhydrat in Lösung und bildet Polysulfide. Der Vorgang lässt sich schematisch etwa folgendermassen darstellen:

$$R(ONO_2)_2 + 2NaSH = R(OH)_2 + 2NaNO_2 + 2S \qquad (1)$$

$$2NaSH + 2S = Na_2S_3 + H_2S \qquad (2)$$

(R = Celluloserest).

Dabei entstehen noch weitere Oxydationsprodukte aus dem Sulfhydrat, auf die bei der Analyse der Ablaugen hingewiesen wird (vgl. Abschnitt III).

2. Reaktionskinetik der Denitrierung.

Soweit die Denitrierung der Verseifung eines Esters entspricht, wäre zu erwarten, dass ihre Reaktionskinetik einer typischen Verseifung gleichen wird, jedoch erst unter Berücksichtigung dessen, dass sich die Reaktion im heterogenen System abspielt, und somit die Eigentümlichkeiten solcher Vorgänge den Gesamtvorgang beeinflussen[1]).

Demgemäss war nicht zu erwarten, dass zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe die Beziehung gelten soll, wie sie bei Reaktionen zweiter Ordnung bestehen. Versucht man

$$K = \frac{1}{(a-b)\,t} \ln \frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}$$

zu ermitteln, so ergibt sich keine Konstanz für K (vgl. Tabelle 1 und 2).

Zur Anwendung auf die Denitrierung wird für a in die obige Formel die Zahl der Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. Jodlösung gesetzt, die bei der Titration von 1 cm³ Sulfhydratlauge verbraucht wurden. (Konzentration der Denitrierlauge.) Für b (Konzentration des Nitrates) steht die Differenz der jeweiligen Konzentration c_t und der Endkonzentration, d. h. die zum tatsächlichen Umsatz gelangende Menge der Lauge. Durch Bestimmung der jeweiligen Konzentration zu verschiedenen Zeitpunkten erhält man somit die Unterlagen zur Bestimmung von K (vgl. Tabelle 1).

---

[1]) Vgl. z. B. Nernst, Theor. Chem. 1926, S. 668.

Tabelle 1.

$T = 40^\circ$ C	
Zeit in Minuten	Normalität d. Lauge in $^1/_{10}$ norm. cm³ c_t
0	21·90
5	18·00
10	15·20
15	13·40
20	11·20
25	9·00
30	7·60
35	6·80
40	6·30
45	6·10
50	5·95
60	5·90

Hiernach würde K aus der Formel 2 folgendermassen zu berechnen sein:

$$K = \frac{2·303}{5·9\,t} \log \frac{16\,c_t}{21·9\,(c_t - 5·9)}.$$

Die Zahlen aus Tabelle 1 ergeben folgende Werte für K:

Tabelle 2.

Zeit t	c_t	K
5	18·0	0·00282
15	13·4	0·00304
30	7·6	0·00668
40	6·3	0·00594

Dagegen zeigen die K-Werte gute Konstanz (vgl. Tabelle 3), wenn sie aus der Formel für Reaktionen erster Ordnung errechnet werden:

$$\frac{dx}{dt} = K\,(a - x); \qquad K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

und sprechen somit dafür, dass die Reaktion scheinbar erster Ordnung ist, obgleich dies theoretisch bisher noch nicht genügend exakt begründet werden kann.

Bedeutet c die Konzentration des Sulfhydrats, so soll dann gelten: $a = c_0$ und $a - x = c_t$. Für K ergeben sich nun folgende Werte aus den Verseifungsdaten der Tabelle 1:

Tabelle 3.

Zeit t	c_t	$\frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} = K$
0	21·9	—
5	18·0	0·0391
10	15·2	0·0364
15	13·4	0·0328
20	11·2	0·0336
25	9·0	0·0355
30	7·6	0·0353
35	6·8	0·0334
40	6·3	0·0312

Die Reaktion verläuft also tatsächlich pseudomonomolekular[1]).

3. Einfluss der Temperatur auf die Denitrierung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Verseifung ist von der Temperatur, ferner von der Konzentration bzw. der aktiven Masse der reagierenden Stoffe abhängig. Der Einfluss dieser beiden Faktoren wurde bei der Denitrierung experimentell verfolgt.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden gleiche Mengen von Nitrat (in Form feiner Kunstfäden) mit Sulfhydratlaugen gleicher Konzentration bei verschiedenen Temperaturen verseift. Die jeweils angewandte Menge Lauge stand nicht im Äquivalentverhältnis zum Nitrat — was übrigens ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt —, sondern um die Ausscheidung von Schwefel zu verhindern, wurde mit dem gleichen Überschuss an Lauge gearbeitet, im Verhältnis von etwa 1·4 Gewichtsteilen Lauge zu 1·0 Gewichtsteil Nitrat. Die Temperatur wurde bei diesen Versuchen um je 5° C von 30° bis 50° C variiert und für jede Temperatur die Geschwindigkeitskonstante K ermittelt. Die Zahlenergebnisse sind in folgenden Tabellen 4, I bis V enthalten.

Zur Beurteilung der Temperaturabhängigkeit aus den vorliegenden Zahlen muss berücksichtigt werden, dass ihre experimentelle Bestimmung für Cellulosenitrat an manche Schwierigkeiten gebunden ist. Der aus der Äther-Alkohollösung frisch gefällte Celluloseester hat gemäss seiner Kolloidnatur die Tendenz, die Koagulation, wahrscheinlich

[1]) Nach einer Veröffentlichung von Kita, Sakurada, Nakashima (Cellulose Industry, Japan, 3. 9—11) verläuft die Verseifung von Celluloseacetat in wässeriger Alkalilösung, bis zur Verseifung von 50% des Acetats, nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K(a - x)$. Später verringert sich die Geschwindigkeit. (Vgl. Chem. Ztrblt. 1927, II, 193.)

Tabelle 4, I.

$T = 30°$ C		
t in Minuten	c_t	K
0·0	19·70	—
6.0	18·05	0·00910
12·5	17·60	0·00925
18·0	16·80	0·00875
24·0	16·00	0·00871
30·5	15·25	0·00817
38·0	14·20	0·00870
49·5	13·20	0·00812
57·5	12·30	0·00821
		Mittel: 0·00844

Tabelle 4, II.

$T = 35°$ C		
t in Minuten	c_t	K
0·0	20·15	—
9·5	17·80	0·0138
17·0	15·85	0·0137
24.25	14·55	0·0135
33·75	13·00	0·0130
41·75	11·65	0·0133
49·15	10·60	0·0135
		Mittel: 0·0135

Tabelle 4, III.

$T = 40°$ C		
t in Minuten	c_t	K
0·0	20·15	—
11·5	17·10	0·0146
18·0	15·20	0·0156
24·0	13·90	0·0155
33·3	11·85	0·0159
41·3	10·50	0·0158
		Mittel: 0·0155

Tabelle 4, IV.

$T = 45°$ C		
t in Minuten	c_t	K
0·0	20·10	—
5·0	17·85	0·0228
8·5	16·35	0·0243
13·0	14·85	0·0230
18·3	13·00	0·0238
23·4	11·65	0·0221
		Mittel: 0·0232

Tabelle 4, V.

$T = 50°$ C		
t in Minuten	c_t	K
0·00	20·10	—
3·70	17·80	0·0326
8·00	15·60	0·0318
12·75	13·55	0·0307
15·75	12·20	0·0313
		Mittel: 0·0316

unter Vergrösserung der Molekülaggregate, fortzusetzen. Dieser Prozess — in der Kolloidlehre auch als „Alterung" bezeichnet — führt zu einer zunehmenden Widerstandsfähigkeit gegen Benetzung und Imbibition mit Lösungsmitteln aller Art. Dieser Umstand wirkt hemmend, und zwar je nach dem Grade der Alterung unterschiedlich, also ganz undefiniert. Der t o p o c h e m i s c h e Charakter der Reaktion tritt schärfer hervor.

Aber auch ohne Hinzurechnung der Alterung bleibt selbst bei gleich gealterten Cellulosegebilden die topochemische Beeinflussung der Reaktion zu berücksichtigen: infolge der Verschiedenheit des Faserquerschnittes. Beim Durchdringen der verseifenden Moleküle durch die Faser ist die Zeit, die den ersteren nötig ist, um von der Grenzfläche „Flüssigkeit—Faser" bis zum Mittelpunkt des Faserquerschnittes vorzudringen, unter sonst gleichen Bedingungen dem Querschnitt der Faser bzw. dem Quadrate ihres Durchmessers proportional. (Das gilt selbstverständlich nicht für ein jedes der verseifenden Moleküle, wohl aber für jene statistische Mittelzahl, die während der Reaktion bis in die innerste Schicht der Faser vordringt!) Die Ungleichmässigkeit im Durchmesser des Fasergebildes bedeutet mithin eine ebenfalls undefinierte und in der Mehrzahl der Fälle nicht eliminierbare Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von der wohl definierten Beeinflussung durch Temperatur.

Wenn also der Quotient der K-Werte in obigen Tabellen 4, I bis V für gleiche Temperaturintervalle, z. B. für je 10° C nicht genau gleich ist, so ist dies in erster Linie dem Einfluss der ungleichen Alterungsstufe und der verschiedenen Faserstärke zuzuschreiben.

Zur Beleuchtung dieser Verhältnisse dient folgender Versuch:

Es wurde Cellulosenitrat denitriert, welches im Gegensatz zu den vorigen nicht aus Kollodiumlösung frisch ausgeschieden, sondern in der ursprünglichen Beschaffenheit als nitrierte Baumwolle vorlag. Die Stärke der einzelnen Baumwollfaser ist ziemlich ungleichmässig: somit auch die des Nitrats, welches — nach der Herstellung geschleudert und durch längeres Stehen an der Luft getrocknet — ein typisches Muster des „gealterten" getrockneten Gels liefert. Dieses Nitrat wurde bei 40° C verseift, mit einer Lauge, die pro Kubikzentimeter 22 cm³ $^1/_{10}$ norm. Jodlösung bei der Titration verbrauchte. Der Verlauf der Denitrierung ist in Tabelle 5 wiedergegeben:

Tabelle 5.

Zeit in Minuten	c_t	Zeit in Minuten	c_t
0	22·0	100	20·5
10	21·7	180	19·3
20	21·6	420	17·8
30	21·5	600	16·9
50	21·3		

Nach ungefähr 10 Stunden war die Denitrierung beendet. Der Unterschied gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit eines frisch gefällten Nitrats unter denselben Bedingungen ist augenfällig.

Unter Berücksichtigung der vorhin geschilderten Einflüsse zeigt die Gegenüberstellung der K-Werte aus den Tabellen 4, I bis V eine ziemlich gute Gesetzmässigkeit.

$$T = 30^\circ \text{C}; \; K = 0{\cdot}00844$$
$$T = 35^\circ \text{C}; \; K = 0{\cdot}01350$$
$$T = 40^\circ \text{C}; \; K = 0{\cdot}01550$$
$$T = 45^\circ \text{C}; \; K = 0{\cdot}02320$$
$$T = 50^\circ \text{C}; \; K = 0{\cdot}03160$$

Das Verhältnis der K-Werte von 10 zu 10° C ist:

$$\frac{K_{40}}{K_{30}} = 1{\cdot}85, \quad \frac{K_{45}}{K_{35}} = 1{\cdot}72, \quad \frac{K_{50}}{K_{40}} = 2{\cdot}04.$$

Mit grosser Annäherung gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit der Denitrierung, als Funktion der Temperatur, dass durch Erhöhung der Temperatur um 10° C die Geschwindigkeitskonstante verdoppelt wird. Man kann diese Funktion durch folgende Formel mathematisch ausdrücken:

$$K_{t'} = 2^{\frac{t'-t}{10}} K_t.$$

Kleine Abweichungen der einzelnen K-Werte vom Mittelwert sind auf Versuchsfehler zurückzuführen, die dadurch entstanden, dass momentane Temperaturschwankungen, trotz sorgfältiger Konstanthaltung der Temperatur während der ganzen Denitrierung, nicht immer zu vermeiden waren. Die Reaktion der Verseifung hat eine starke positive Wärmetönung.

4. Einfluss der Sulfhydratkonzentration auf die Denitrierung.

In diesen Versuchen wurde bei gleicher Temperatur (40° C) mit Laugen denitriert, die verschiedene Konzentration besassen: der Verbrauch an $^1/_{10}$ norm. J für 1 cm³ Lauge betrug der Reihe nach: 10, 15, 20, 25, 30. Die aktive Masse des Sulfhydrates stand bei sämtlichen Versuchen trotz der Konzentrationsunterschiede im gleichen Verhältnis zum Nitrat: 1·4 : 1·0.

Die Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen 6, I bis V zusammengestellt:

Tabelle 6, I.

Normalität: 10·0, $^1/_{10}$ norm.

Zeit in Minuten	c_t	$\frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} = K$
0·0	10·10	—
10·0	8·70	0·0149
20·0	7·90	0·0123
30·0	7·10	0·0117
40·0	6·30	0·0117
50·0	5·80	0·0111
60·0	5·20	0·0111
70·0	4·70	0·0106
80·0	4·60	0·0098
		Mittel: 0·0114

Tabelle 6, II.

Normalität: 15·0, $^1/_{10}$ norm.

Zeit in Minuten	c_t	K
0·0	15·10	—
10·0	12·00	0·0231
20·0	8·75	0·0247
30·0	6·70	0·0247
40·0	5·80	0·0229
50·0	4·60	0·0237
60·0	4·30	0·0210
		Mittel: 0·0233

Tabelle 6, III.

Normalität: 20·0, $^1/_{10}$ norm.

Zeit in Minuten	c_t	K
0·00	20·10	—
6·35	15·90	0·0364
15·25	11·90	0·0340
21·50	9·80	0·0345
28·33	7·25	0·0357
37·50	5·30	0·0354
55·50	4·35	0·0275
		Mittel: 0·0339

Tabelle 6, IV.

Normalität: 25·0, $^1/_{10}$ norm.

Zeit in Minuten	c_t	K
0·00	25·00	—
6·95	18·40	0·0442
11·00	15·60	0·0427
14·30	13·60	0·0456
18·00	10·85	0·0462
21·00	9·10	0·0482
31·30	6·25	0·0443
		Mittel: 0·0452

Tabelle 6, V.

Normalität: 30·0, $^1/_{10}$ norm.

Zeit in Minuten	c_t	K
0·00	30·15	—
7·50	19·80	0·0558
11·00	16·05	0·0574
15·45	12·55	0·0567
20·50	9·00	0·0590
26·25	6·40	0·0590
31·00	5·20	0·0567
		Mittel: 0·0574

Die erhaltenen Werte für K als Funktion der Konzentration zeigen weniger ausgeprägte jedoch deutliche Gesetzmässigkeit:

für I.	($c_0 = 10$ cm^3 $^1/_{10}$ norm.)	$K_1 = 0{\cdot}0114$
„ II.	($c_0 = 15$ „ $^1/_{10}$ „)	$K_2 = 0{\cdot}0233$
„ III.	($c_0 = 20$ „ $^1/_{10}$ „)	$K_3 = 0{\cdot}0339$
„ IV.	($c_0 = 25$ „ $^1/_{10}$ „)	$K_4 = 0{\cdot}0452$
„ V.	($c_0 = 30$ „ $^1/_{10}$ „)	$K_5 = 0{\cdot}0574$

$$\frac{c_{0\,II}}{c_{0\,I}} = 1{\cdot}5; \quad \frac{K_2}{K_1} = 2{\cdot}04; \qquad \frac{c_{0\,IV}}{c_{0\,II}} = 1{\cdot}66; \quad \frac{K_4}{K_2} = 1{\cdot}94;$$

$$\frac{c_{0\,V}}{c_{0\,III}} = 1{\cdot}5; \quad \frac{K_5}{K_3} = 1{\cdot}72.$$

Mit grosser Annäherung gilt hierbei die Beziehung, dass einer Steigerung der Laugenkonzentration um 50 % jeweils eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das zweifache entspricht:

$$K_{c'} = 2^{\frac{3c\cdot}{2c'}} K_c.$$

5. Einfluss der Basennatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus Analogiegründen war anzunehmen, dass auch der chemische Charakter der verseifenden Lauge, insbesondere die Kationen, nicht ohne Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit seien.

Es wurden einige Denitrierversuche mit Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Calciumsulfhydratlauge ausgeführt. Im sonstigen wurden sämtliche Reaktionsbedingungen: Molkonzentration, Volumen und Temperatur der Laugen, sowie die zur Denitrierung gelangende Nitratmenge, vollkommen gleich gehalten. Der Reaktionsverlauf wurde auf die übliche Weise durch Titration der Lauge mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung kontrolliert. Hierbei zeigte es sich, dass die Verfolgung der Reaktion bei der Ammoniumsulfhydratverseifung mittels Jodtitration auf erhebliche Schwierigkeiten stösst, da die Lauge bei zunehmender Nitritkonzentration nicht mit genügender Genauigkeit titriert werden kann. Deshalb wurde auch von einer Auswertung der Resultate bei der Verseifung mit Ammoniumsulfhydrat abgesehen.

Bei sämtlichen Denitrierungen dieser Versuchsreihe hatten die Laugen gleiche Molkonzentration: 1 cm^3 Lauge verbrauchte bei der Titration 20 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Jodlösung. Es wurden jeweils 28 bis 29 g Nitrat in 500 cm^3 Lauge bei $T = 40°$ C denitriert. Das Verhalten der verschiedenen Sulfhydrate K-, Na- und Ca-Sulfhydrat ist aus den nachfolgenden Tabellen 7, I bis III ersichtlich.

Tabelle 7, I.

KSH		
Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·80	—
2	15·90	0·1074
5	11·30	0·1119
8	8·00	0·1130
13	6·50	0·0858
17	6·35	—
		Mittel: 0·1107

Tabelle 7, II.

$NaSH$		
Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·30	—
9	12·65	0·0465
16	9·60	0·0436
25	6·90	0·0412
35	6·10	—
		Mittel: 0·0438

Tabelle 7, III.

$Ca(SH)_2$		
Zeit in Minuten	c_t	K
0	20·00	—
7	17·20	0·0212
19	14·40	0·0173
28	11·70	0·0192
37	9·50	0·0201
48	8·00	0·0191
		Mittel: 0·0194

Die in den Tabellen enthaltenen Werte für K beweisen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Molkonzentration der Lauge in besonderem Masse von der Base abhängig ist. In dieser Beziehung verhalten sich Calcium, Natrium und Kalium zueinander wie 1 : 2·25 : 5·7.

6. Einfluss von Quellungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In Anbetracht der Kolloidnatur des Cellulosenitrats, wie sie sich auch in der fortschreitenden Koagulation (Alterung) offenbart, lag es nahe, die Einwirkung solcher Stoffe auf die Verseifung zu verfolgen, die sich dem Cellulosenitrat gegenüber als Lösungsmittel, oder zumindest als Quellungsmittel, verhalten, und somit dem Alterungsprozess entgegenwirken. Das Verhalten dieser beiden Arten von Stoffen dem Cellulosenitrat gegenüber ist grundverschieden. Die Quellung durch Lösungsmittel (z. B. Ätheralkohol, Aceton) ist eine richtige Quellung, also ein reversibler Vorgang; hingegen ist die Mercerisation durch Alkalien ebenfalls von einer Quellung begleitet, welche

jedoch zum Teil einen irreversiblen Vorgang bildet. Doch sind beide Arten von Quellungsmitteln einander darin gleich, dass sie zunächst die Faser rasch und gleichmässig netzen, ferner, dass sie durch das Aufquellen das Micellargefüge der Faser lockern, wodurch die Kunstseidefäden der Verseifungslauge zugänglicher werden. Infolge dieser Wirkung ist es von vornherein zu erwarten, dass die Quellungsmittel im allgemeinen beschleunigend auf die Verseifung einwirken.

Die beschleunigende Wirkung kann naturgemäss bei beiden Arten von Quellungsmitteln nur innerhalb jener Konzentration einer Prüfung unterzogen werden, in welcher noch keine Zerstörung der Faserstruktur durch diese Mittel erfolgt.

Im folgenden sind die Ergebnisse einiger Verseifungen wiedergegeben, bei denen der Einfluss zweier Lösungsmittel: Äthylalkohol und Aceton im Denitrierbad studiert wurde. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden von den Lösungsmitteln nacheinander $^1/_{10}$, $^2/_{10}$,

Tabelle 8, I.

Zusatz $^1/_{10}$ Mol/Liter = 4·6 g/Liter Alkohol

Zeit in Minuten	c_t	K
0	20·20	—
7	16·80	0·0265
17	13·50	0·0235
26	11·50	0·0215
36	9·60	0·0206
46	8·7	—
	Mittel:	0·0230

Tabelle 8, II.

Zusatz $^2/_{10}$ Mol/Liter = 9·2 g/Liter Alkohol

Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·50	—
7	15·00	0·0375
17	11·70	0·0302
27	8·55	0·0305
37	7·90	—
	Mittel:	0·0327

Tabelle 8, III.

Zusatz $^3/_{10}$ Mol/Liter = 13·8 g/Liter Alkohol

Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·60	—
7	15·90	0·0372
16	12·50	0·0282
26	9·6	0·0274
36	8·3	0·0238
	Mittel:	0·0309

Tabelle 8, IV.

Zusatz $^1/_{10}$ Mol/Liter = 5·8 g/Liter Aceton

Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·60	—
7	17·20	0·0187
17	15·50	0·0136
27	12·20	0·0174
37	9·8	0·0187
47	8·85	0·0170
	Mittel:	0·0179

Tabelle 8, V.

Zusatz $^2/_{10}$ Mol/Liter = 11·6 g/Liter Aceton		
K in Minuten	c_t	*K*
0	19·60	—
7	15·60	0·0319
14	13·40	0·0245
24	11·70	0·0172
34	9·15	0·0224
44	8·60	0·0187
	Mittel:	0·0296

Tabelle 8, VI.

Zusatz $^3/_{10}$ Mol/Liter = 17·4 g/Liter Aceton		
Zeit in Minuten	c_t	*K*
0	19·50	—
8	15·50	0·0279
16	13·90	0·0210
26	12·10	0·0132
36	10·00	0·0145
46	8·35	0·0185
	Mittel:	0·0221

$^3/_{10}$ Mol pro Liter der Denitrierlauge zugesetzt. Die Konzentration der Lauge war in sämtlichen Fällen die gleiche: 20 cm³ $^1/_{10}$ norm. *J* wurde pro Kubikzentimeter Lauge verbraucht. Temperatur = 40° C, Laugemenge: 500 cm³. Denitriert wurden jeweils 26 bis 28 g Nitrat. Die Tabelle 8, I bis VI enthält die Ergebnisse unter den üblichen Bezeichnungen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei Zusatz von $^1/_{10}$ und $^2/_{10}$ Mol Äthylalkohol zu 1 Liter Denitrierlauge (das sind etwa 0·5 bzw. 1·0 % Alkoholgehalt) die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Bei 1 % Zusatz scheint auch zugleich das Maximum dieser Wirkung zu liegen, da die Geschwindigkeit beim Zusatz von 1·5 % Alkohol keine Steigerung erfährt. Fast genau so liegen die Verhältnisse beim Zusatz von Aceton, mit dem Unterschied, dass die spezifische Beschleunigungswirkung des letzteren kleiner ist, als die des Alkohols.

Zu der zweiten Gruppe der Quellungsmittel gehören wässrige Lösungen von Ätzalkalien und stark konzentrierte Salzlösungen einiger Metalle, z. B. Chloride, Sulfate, Rhodanide, Cyanide des Eisens, Kupfers usw.

Ätzalkalien greifen das Cellulosenitrat viel zu stark an, um bezüglich ihres Einflusses auf die Denitrierung praktisches Interesse zu gewinnen. Eine besondere Stellung nimmt hierbei das Ammoniak ein, da es bei jeder Denitrierung infolge der Reduktion des Nitrits durch Schwefelwasserstoff in geringen Mengen entsteht. Aus diesem Grund erschien eine nähere Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf die Reaktionsgeschwindigkeit angebracht.

Es könnte gegen die Betrachtung des Ammoniaks als „Quellungsmittel" eingewendet werden, dass es selbst ein viel schärferes Verseifungsmittel ist, als Sulfhydrat. Diesem Einwand wurde bei den folgenden Versuchen insofern Rechnung getragen, als Ammoniak der Denitrierlauge bloss in solchen Konzentrationen zugesetzt wurde, dass seine verseifende Wirkung gegenüber der des Sulfhydrats vernachlässigt werden konnte.

In der Tat zeigte es sich, dass der Zusatz von Ammoniak die Verseifungsgeschwindigkeit nicht unerheblich erhöht. Mit steigendem Zusatz von Ammoniak nimmt auch die Geschwindigkeit der Reaktion in steigendem Masse zu.

Die Versuche bestanden darin, dass Nitrat von gleicher Beschaffenheit mit Sulfhydratlaugen gleicher Konzentration bei 40° C verseift wurde, und zwar einmal ohne Ammoniak, dann unter Zusatz von 0·15 Gew. % und drittens von 0·30 Gew. % Ammoniak (NH_3), auf die Flüssigkeitsmenge berechnet.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in folgenden Tabellen 9, I bis III enthalten:

Tabelle 9, I.

Ohne NH_3		
Zeit in Minuten	c_t	K
0·0	20·15	—
5·00	18·30	0·0191
13·00	16·15	0·0178
20·15	14·65	0·0156
26·50	13·40	0·0153
33·50	11·85	0·0158
41·30	10·50	0·0158
	Mittel:	0·0165

Tabelle 9, II.

Zusatz 0·15 % NH_3		
Zeit in Minuten	c_t	K
0·0	20·00	—
8·00	16·15	0·0269
15·00	13·10	0·0283
21·50	10·70	0·0291
27·50	8·90	0·0295
35·30	7·42	0·0281
	Mittel:	0·0284

Tabelle 9, III.

Zusatz 0·30 % NH_3		
Zeit in Minuten	c_t	K
0·0	20·00	—
9·66	13·90	0·0378
17·60	10·00	0·0394
26·50	7·00	0·0397
	Mittel:	0·0372

Wenn nun einerseits die beschleunigende Wirkung des Ammoniaks erwiesen ist, andererseits aber bei jeder Denitrierung Ammoniak entsteht, so liegt hier ein Fall der Autokatalyse vor. Die Reaktionsbeschleunigung hängt von der Konzentration des gebildeten Ammoniaks ab. Die Konzentration des Ammoniaks ist eine Funktion erstens der entstandenen Nitritmenge, zweitens der Sulfhydratkonzentration. Wird also unter sonst gleichen Bedingungen die Konzentration des einen Reaktionsprodukts, z. B. des Natriumnitrits, erhöht, so wird — nach dem Massenwirkungsgesetz — das Gleichgewicht zugunsten des Ammoniaks verschoben, somit wird auch seine katalytische Wirkung erhöht. Die Autokatalyse kann durch Zusatz von Natriumnitrit, (d. h. durch sekundäre Bildung von Ammoniak) innerhalb gewisser Grenzen beliebig gesteigert werden, wie es in den folgenden Versuchen gezeigt wurde.

Der Zusatz von Natriumnitrit wurde so bemessen, dass seine Einheit ungefähr derjenigen Menge gleichkam, die bei der Denitrierung der jeweils angewendeten Cellulosenitratmenge unter normalen Bedingungen entsteht. Im vorliegenden Falle betrug diese Einheitsmenge 15 g für die denitrierte Nitratmenge von 27 g. Es wurden der Reihe nach das ein-, zwei-, drei- und sechsfache dieses Quantums der Lauge zugesetzt.

Tabelle 10, I.

Zusatz 15 g $NaNO_2$		
Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·80	—
7	16·00	0·0307
15	11·80	0·0346
25	7·55	0·0385
35	7·20	0·0289
		Mittel: 0·0332

Tabelle 10, II.

Zusatz 30 g $NaNO_2$		
Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·80	—
6	15·95	0·0358
15	10·20	0·0442
25	8·25	0·0350
		Mittel: 0·0383

Tabelle 10, III.

Zusatz 45 g $NaNO_2$		
Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·80	—
7	12·40	0·0671
17	7·50	0·0562
		Mittel: 0·0616

Tabelle 10, IV.

Zusatz 90 g $NaNO_2$		
Zeit in Minuten	c_t	K
0	19·80	—
8	11·40	0·0692
15	8·50	0·0564
		Mittel: 0·0628

Es konnte eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden, wie dies aus den Ziffern der Tabelle 10, I bis IV (S. 303) hervorgeht.

Die maximale Geschwindigkeitszunahme wurde bei dieser Versuchsreihe durch Zusatz von 45 g Nitrit (d. h. das dreifache der unter gleichen Reaktionsbedingungen bei der Denitrierung sonst gebildeten Menge) erreicht. Anscheinend übertrifft bei höheren Zusätzen von Nitrit die Geschwindigkeit der Verseifung ganz erheblich die Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks aus dem Nitrit.

7. Das Verhalten des Cellulosenitrates bei der Denitrierung.

Die bisherige Erörterung der Reaktionskinetik beruht ausschliesslich auf Beobachtungen über den Umsatz des verseifenden Sulfhydrats. Die experimentelle Bestimmung des Umsatzes bei dieser flüssigen Phase gestaltet sich leichter und bezüglich der Konzentrationsverteilung viel zuverlässiger als bei dem Nitrat. Dabei dürfte jene Fehlerquelle in den bisher erörterten Versuchen nicht ganz übersehen werden, die in der Oxydation des Sulfhydrats durch den Luftsauerstoff liegt. Allerdings kommt dieser Fehler ziffernmässig erst gegen Ende der Verseifung zur Geltung, wenn die aktive Masse des Sulfhydrats gering geworden ist.

Trotz der eben erwähnten Fehlerquelle scheinen doch die aus dem Umsatz des Sulfhydrats bestimmten Werte von vornherein zuverlässiger zu sein als diejenigen, welche aus dem Nitratumsatz bestimmt werden können.

Der Umsatz von Cellulosenitrat kann am besten auf Grund der gasvolumetrischen Bestimmung des NO_3-Gehaltes verfolgt werden: durch Reduktion mittels Schwefelsäure und Quecksilber im Lunge-schen Nitrometer oder mittels salzsauren Eisenchlorürs nach Tiemann-Schulze. Die in entsprechenden Zeitabschnitten entnommenen Nitratproben, durch gründliches Auswaschen von der Lauge befreit, wurden bei bestimmter Temperatur getrocknet und in gleichem Trocknungsgrad zur NO-Bestimmung verwendet. Die gefundenen Kubikzentimeter NO wurden auf das gleiche Gewicht (z. B. auf 1 g) unzersetzten Nitrats bezogen, wobei der fortschreitende Gewichtsverlust (bis zu 40 % des ursprünglichen Gewichts) berücksichtigt werden musste, was eine umständliche Rechnung erfordert.

Die Hauptfehlerquelle einer derartigen Versuchsreihe liegt darin, dass die Abnahme von NO_3 auf die ganze Trockensubstanz nicht gleich-

mässig verteilt ist; man kann auch diese Verteilung nicht etwa durch energisches Rühren gleichmässiger gestalten. Dementsprechend werden die entnommenen Proben — je nach der Faserbeschaffenheit — einen von dem richtigen Mittelwert mehr oder weniger abweichenden NO_3-Gehalt aufweisen. Dazu kommt noch eine gewisse Nachwirkung der Lauge, in der Zeit von der Probenahme bis zum vollständigen Auswaschen, die allerdings auf ein Minimum herabgedrückt werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Momente bieten die bei der Denitrierung parallel zu den Sulfhydratkonzentrationsbestimmungen ausgeführten NO-Bestimmungen das gleiche Bild vom Reaktionsverlauf.

Die nachstehende Tabelle 11 enthält die Zahlen einer Denitrierung, bei der die Konzentrationsänderung des Sulfhydrats und der NO-Verlust des Nitrats gleichzeitig bestimmt wurden.

Tabelle 11.

Zeit in Minuten	Sulfhydrat			Nitrat cm³ NO			
	Normalität $^1/_{10}$ norm.	Umgesetzte Menge $^1/_{10}$ norm.	Proz. des Gesamtumsatzes	Gefunden in 1 g Subst.	Umgerechnet auf 1 g urspr. Nitrat	Umsatz cm³ NO	Proz. des Gesamtumsatzes
0	19,20	—	—	184,0	184,0	—	—
10	15,40	3,80	28,6	135,3	123,5	60,38	32,8
15	12,80	6,40	48,4	122,3	108,7	75,18	41,0
20	10,90	8,30	62,7	70,0	57,7	126,18	68,7
30	6,20	11,0	83,0	33,9	26,15	157,73	85,8
45	6.60	12,60	95,0	0,5	0,36	183,52	99,8
60	5,95	13,25	100,0	0,2	0,12	183,88	100,0

Das Diagramm (S. 306) stellt die Kurven beider Reaktionen dar.

III. Reaktionsprodukte der Denitrierung.

1. Einige Anhaltspunkte für die Analyse der Ablauge.

Durch die Denitrierung entsteht aus dem Cellulosenitrat eine mehr oder weniger hydratisierte, „gequollene“ Cellulose, welche noch geringe Spuren von Salpetersäureresten enthält, sich von der reinen Cellulose in chemischer Hinsicht sonst überhaupt nicht, in ihren physikalischen Eigenschaften lediglich durch erhöhte Hygroskopie unterscheidet.

In bezug auf das Nitrat ist demnach die Denitrierung eine typische Verseifung, durch die der Ester die gebundenen Säurereste verliert, wobei wieder der ursprüngliche Alkohol entsteht.

Bezüglich der verseifenden Lauge sind die Vorgänge nicht so einfach zu charakterisieren. Zunächst setzt sich die Lauge mit dem abgespaltenen Säurerest NO_3 zu Natriumnitrat um, aus welchem durch Reduktion Nitrit entsteht. Sulfhydrat wird bei diesem Vorgang zu Sulfid bzw. zu Polysulfid oxydiert. Die Reduktion von Nitrat geht noch weiter bis zur Bildung von Ammoniak.

Bekanntlich führt die Oxydation von Sulfhydrat zu sehr verschiedenen Produkten. So geht die Oxydation mit einigen Stoffen, wie z. B. Jod, Ferrichlorid, Mercurichlorid usw. über die Polysulfid-

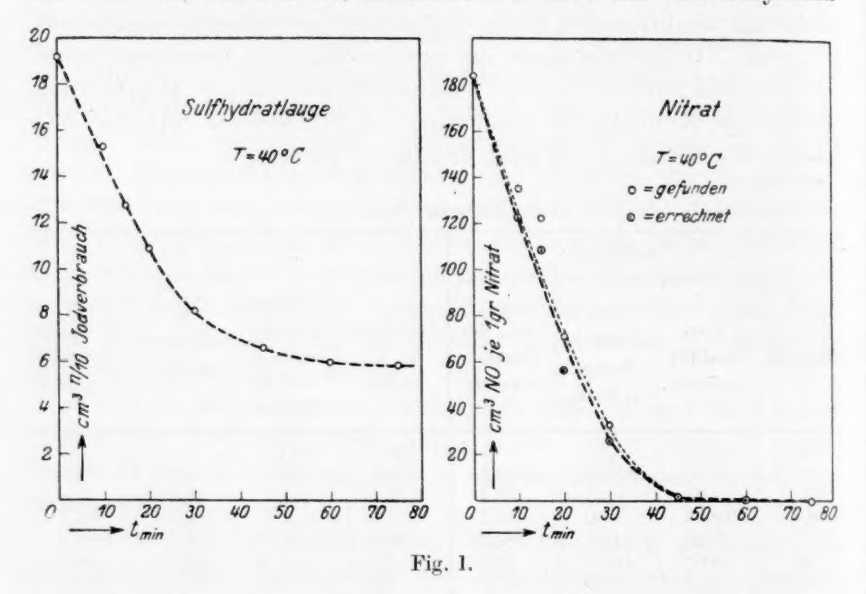


Fig. 1.

bildung hinaus bis zur Ausscheidung von elementarem Schwefel. Durch stärkere Oxydationsmittel, z. B. Chlor, Brom, H_2O_2, $NaOCl$ usw., entsteht ausser dem gebildeten Schwefel einerseits Sulfit bzw. Sulfat, andererseits können durch Wechselwirkung zwischen Sulfid und Sulfit auch noch Thiosulfat und Tetrathionat entstehen.

Bei der Denitrierung von Kunstseide ist eine über die Polysulfide hinausgehende Oxydation von Sulfhydrat nicht zulässig, da die damit verbundene Ausscheidung von Schwefel für das fertige Produkt sehr schädlich wäre. Aus dem Grunde wird auch immer mit einem Überschuss an Lauge denitriert, welcher imstande ist, den Schwefel in Lösung zu halten. Folglich muss es von vornherein klar sein, dass die Oxydation von Sulfhydrat während der Denitrierung nicht sehr weit-

gehend ist. Um jedoch einen genaueren Einblick in den Reaktionsmechanismus der Denitrierung zu gewinnen, wurden die aus der Denitrierung hervorgegangenen Ablaugen systematisch untersucht und ihre Zusammensetzung mit der der Ausgangslauge verglichen.

2. Analyse der Denitrierlauge.

Die zur Denitrierung verwendete Sulfhydratlauge wurde nach einer im Laboratorium der Kunstseidefabrik Schwetzingen üblichen im folgenden kurz beschriebenen Methode untersucht.

Die technische Sulfhydratlauge wird zur Analyse verdünnt: am zweckmässigsten im Verhältnis von 1 g zu 100 cm³; bei dieser Verdünnung wird ein zu grosser Verbrauch an Jod für die einzelnen Titrationen vermieden. Zu jeder Titration wird von der verdünnten Lauge die gleiche Volummenge benutzt. Zur Analyse werden zwei Lösungen der Sulfhydratlauge zubereitet: einmal die vorher erwähnte Verdünnung ohne irgendwelchen Zusatz, dann eine zweite Verdünnung in der gleichen Konzentration unter Zusatz einer abgemessenen Menge Barytlauge. Es werden folgende Titrationen ausgeführt:

	Lösung 1	Lösung 2
a) Titrierung mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung. Jodverbrauch . . .	a_1 cm³	a_2 cm³
b) Rücktitrierung des durch HJ ausgeschiedenen Jodes. Thiosulfatverbrauch	b_1 cm³	b_2 cm³
c) Bestimmung der Gesamtalkalinität. Säureverbrauch . . .	c_1 cm³	c_2 cm³
d) Fällung mit $HgCl_2$ und nachfolgender Titrierung der Acidität. Alkaliverbrauch	d_1 cm³	d_2 cm³

(Bezüglich der unter d angeführten Operation sei auf die von Wöber, Chem.-Ztg. **44**, 601. 1920 veröffentlichte Arbeit hingewiesen.)

Die Kombination dieser Titrationsergebnisse ermöglicht ausser der Ermittlung des Sulfhydratgehalts auch die Bestimmung von Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Carbonat, ferner unter Umständen Bicarbonat, wie folgt:

$$2\,b_2 = {}^1/_{10} \text{ norm. Milliäquivalent für } NaSH$$

$$a_2 - \left(2\,b_2 + \frac{d_2 - b_2}{2}\right) = {}^1/_{10} \text{ „ „ „ } Na_2S$$

$$\frac{d_2 - b_2}{2} = {}^1/_{10} \text{ „ „ „ } Na_2S_2O_3$$

$$a_1 - a_2 = {}^1/_{10} \text{ „ „ „ } Na_2SO_3$$

$$d_2 - d_1 = {}^1/_{10} \text{ „ „ „ } Na_2CO_3\,.$$

Wenn im Ausdruck für Na_2S die in Klammern befindliche Summe $2\,b_2 + \frac{d_2 - b_2}{2}$ grösser als a_2, somit der Wert für Na_2S weder eine positive Zahl noch gleich 0 ist, so deutet dieser Umstand auf das Vorhandensein von Bicarbonat hin. In diesem Fall zeigt der ganze Ausdruck für Na_2S, dividiert durch 2, den annähernden Wert für Bicarbonat an. Bei den Titrierungen mit der Lösung 2 (die mit Barytlauge versetzt wurde) muss selbstverständlich der (pro Titrationsmenge) zugesetzte Barytlaugenwert berücksichtigt werden, und zwar wird der Äquivalent vom Baryt zu b_2 und d_2 addiert, bzw. von c_2 substrahiert.

Aus den so erhaltenen $^1/_{10}$ norm. Milliäquivalenten lassen sich die Gewichtsprozente durch Multiplikation mit den Grammäquivalenten und dem Verdünnungsfaktor errechnen.

3. Analyse der Ablauge.

Bei der Analyse der aus der Denitrierung hervorgegangenen Ablauge musste einerseits der Anwesenheit einzelner Reaktionsprodukte Rechnung getragen werden, z. B. Natriumnitrit, Ammoniak usw., welche in der üblichen Analysenmethode nicht berücksichtigt wurden, andererseits musste die übliche Bestimmungsmethode für Sulfhydrat und andere Bestandteile der Lauge sofern gewisse Änderungen erfahren, als die Anwesenheit von Nitrit und Ammoniak die Titrationsergebnisse beeinflussen konnte.

Zur Bestimmung von Natriumnitrit wurde die Methode nach Meisenheimer und Heim (Lunge-Berl, I, S. 787) verwendet, welche die Bestimmung von Nitrit neben Nitrat gestattet. Nach der ursprünglichen Vorschrift wird in der Lösung von Nitrit neben Nitrat zunächst Nitrit unter Zusatz von angesäuerter Kaliumjodidlösung bei Siedehitze und Luftabschluss zu Stickoxyd reduziert, sodann nach Abtreibung des Stickoxyds das Nitrat durch Ferrochlorid. Für die Nitritbestimmung in der Sulfhydratlauge wurde diese Methode dahin umgeändert, dass an Stelle der angesäuerten Kaliumjodidlösung eine solche von angesäuertem Jod zugesetzt wurde, da bei der Zersetzung durch Jod der nötige Jodwasserstoff aus Sulfhydrat entsteht und dabei die lästige Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermieden wird. Im übrigen wurde die Bestimmung von NO aus Nitrit in einem Schiffschen Azotometer ausgeführt, welches mit einem Zersetzungskolben in Verbindung stand.

Die Methode wurde zuerst durch Versuche mit einer Standardlösung von chemisch reinem Natriumnitrit auf ihre Genauigkeit ge-

prüft. Da bei der Zersetzung durch Jod ein mehr oder weniger fein zerteilter Schwefelniederschlag in der Lauge entsteht, wurde die Methode auch daraufhin kontrolliert, ob bei der Siedehitze nicht eine Oxydation des Schwefels durch Nitrit stattfindet. Es wurde jedoch keine Beeinflussung durch Schwefel gefunden und die Genauigkeit der Methode erwies sich als genügend.

Unter den Reaktionsprodukten wurde besondere Aufmerksamkeit der quantitativen Bestimmung von Ammoniak gewidmet mit Rücksicht auf die Rolle, die es in reaktionskinetischer Beziehung für die Denitrierung spielt. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Lauge auf das Doppelte ihres Volums verdünnt, daraufhin das Ammoniak herausdestilliert, bis die Lauge ihr ursprüngliches Volum erhielt. Das abdestillierte Ammoniak wurde in einer mit $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 beschickten Vorlage aufgefangen und nach Beendigung der Destillation durch Rücktitration des Säureüberschusses bestimmt. Durch einen Blindversuch wurde jedesmal auch die Ausgangslauge auf Ammoniak geprüft, dadurch wurden die Korrekturen für etwaige Versuchsfehler bei der Destillation erhalten.

Im Verhältnis zu der Menge des aus Cellulosenitrat entstandenen Nitrits wurde die gebildete Ammoniakmenge nicht bedeutend gefunden. Im Durchschnitt betrug die Ausbeute an Ammoniak ungefähr 4 % des gebildeten Nitrits. Einige Ammoniakbestimmungen sind in nachfolgender Tabelle 12 enthalten.

Tabelle 12.

Vers.-Nr.	Art der Lauge	Denitriert		Lauge Volum cm^3	NH_3 in 50 cm^3 in Gramm	NH_3 total	Korrigiert in Gramm
		Nitrat in Gramm	$NaSH$ in Gramm				
1	Ausgangslauge	—	—	750	0,0008	0,0120	—
2	Ablauge	36	42	750	0,0408	0,6130	0,6010
3	Ablauge	41	52	—	0,0426	0,6380	0,6260
4	Ausgangslauge	—	—	600	0,00085	0,0102	—
5	Ablauge	35	41,5	600	0,0357	0,4280	0,4178

Die Anwesenheit von Nitrit in der Ablauge bedingt die Massnahme bei der titrimetrischen Bestimmung des Sulfhydrats, dass der Jodlösung vorher Natriumacetat zugesetzt wird, um die bei der Titration freiwerdende Jodwasserstoffsäure zu binden, bzw. sie durch

Essigsäure zu ersetzen, weil HJ durch Nitrit wieder zu Jod oxydiert werden und dadurch die Genauigkeit der Titration beeinträchtigen würde.

Von den übrigen Laugenbestandteilen wird Thiosulfat statt nach der Methode von Wöber auf die Weise bestimmt, dass die anderen Jodverbraucher mittels frisch gefällten $CdCO_3$ vorher ausgefällt und das in der Lösung verbliebene Thiosulfat mit Jodlösung direkt titriert wird (vgl. Bernhard, Z. angew. Chem. 38, 289. 1925). Auch Carbonat kann nicht auf die für die Ausgangslauge übliche Weise bestimmt werden, sondern es wird am zweckmässigsten mit $BaCl_2$ ausgefällt und aus dem Niederschlag selbst bestimmt, bzw. durch Auflösen mit HCl auf dem Filter von etwa mitgefälltem Sulfat getrennt. In dem Rest, welcher noch auf dem Filter verbleibt, kann Sulfat bestimmt werden: auf übliche Weise als $BaSO_4$.

4. Analysenergebnisse.

Unter Berücksichtigung der soeben geschilderten Abänderungen wurde eine Reihe systematischer Analysen mit Laugen vor und nach der Denitrierung ausgeführt. Mit geringfügigen Unterschieden ergeben diese Analysenpaare die gleichen Veränderungen der Lauge während der Denitrierung. Im nachstehenden wird als Beispiel eines dieser Analysenpaare angeführt, aus welchem die charakteristischen Verschiebungen in der Zusammensetzung der Denitrierlauge ersichtlich sind.

Bei der Titration mit $^1/_{10}$ norm. Lösungen wurden verbraucht je Kubikzentimeter Sulfhydratlauge

für	in der Ausgangslauge	in der Ablauge
$NaSH$	19·90 cm³ Jodlösung	1·90 cm³ Jodlösung
Na_2S_x	0·20 „ „	2·50 „ „
Na_2SO_3	0·15 „ „	0·10 „ „
$Na_2S_2O_3$	0·10 „ „	0·30 „ „
Na_2CO_3	0·90 „ Salzsäure	0·84 „ Salzsäure.

An sonstigen Bestandteilen wurden ermittelt:

Na_2SO_4 =	0·0020 g $BaSO_4$	0·0026 g $BaSO_4$
S(Brutto) =	0·4940 g $BaSO_4$	0·4420 g $BaSO_4$
NO		11·12 cm³.

Ein Vergleich dieser Analysenergebnisse beweist, dass die Oxydation des Sulfhydrats nicht über die Bildung von Polysulfid hinaus-

geht. Für jeden einzelnen Fall lässt sich auch das Molekulargewicht des gebildeten Polysulfids indirekt berechnen, indem aus dem Jodverbrauch für Polysulfid die Grammolekülmenge des darin gebundenen Natriums und aus dem gravimetrisch bestimmten Bruttoschwefelgehalt, nach Abzug der rechnerisch ermittelten Menge des an Sulfhydrat, Sulfid usw. gebundenen Schwefels, die in Grammen ausgedrückte Menge des Schwefels im Polysulfid berechnet wird. Eine Umrechnung der so ermittelten Gewichtsmengen auf Grammoleküle ergibt z. B. für die oben angeführte Ablauge auf 1 Grammatom Natrium 1·56 Grammatom Schwefel im Polysulfid, somit stellt sich die Molekularformel, unter Vernachlässigung der Dezimale, auf: Na_2S_3.

Die Oxydation kann aber, solange Sulfhydrat nicht restlos zu Schwefel oxydiert ist, kaum über die Polysulfidstufe hinausgehen. Es ist daher begreiflich, dass in der Ablauge keine Sulfatbildung festzustellen war. Ein geringer Zuwachs an Thiosulfat ist nur dann zu beobachten, wenn die Ausgangslauge Sulfit enthielt. In diesem Falle ist die Zunahme des Thiosulfats die Folge der Wechselwirkung zwischen Sulfit und dem gebildeten Polysulfid. Das Auftreten von Sulfit selbst ist in keinem einzigen Falle beobachtet worden[1]). Als einziges Oxydationsprodukt im eigentlichen Sinne kann also nur der Schwefel betrachtet werden, der, solange noch genügend Sulfhydrat vorhanden ist, als Polysulfid gebunden wird, und sich erst ausscheidet, wenn die durch die Reaktionsbedingungen gegebene Höchstkonzentration eines noch existenzfähigen Polysulfids bereits überschritten worden ist.

Die Bildung von Carbonat als Folge der Verseifung konnte niemals festgestellt werden, obwohl die Lauge während des ganzen Prozesses mit Luft in Berührung kam. Bei einer Temperatur von durchschnittlich 40° C ist die Löslichkeit der Kohlensäure so gering, dass zu keiner nennenswerten Carbonatbildung Anlass vorliegt.

Die bei der Ablauge jeweils bemerkbare Abnahme des Bruttoschwefelgehaltes (bei der oben mitgeteilten Analyse rund 10%) lässt sich durch Verluste an primär freigesetztem Schwefelwasserstoff erklären. Ein Teil dieses Schwefelwasserstoffs verbleibt in der Lauge und dient zur Rückbildung von Sulfhydrat aus Sulfid (vgl. S. 291), der

---

[1]) Im Gegensatz zur Feststellung von FOLTZER (vgl. SCHWALBE, Chemie d. Cell. 1918, S. 297). Die Originalarbeit: J. FOLTZER, La soie artificielle et sa fabrication, Corimont 1911, war nicht zugänglich.

andere Teil entweicht infolge der mechanischen Bewegung und der hohen Temperatur der Lauge.

Es wäre noch einiges über die Nitritbildung zu bemerken. Eine Stickoxydbestimmung in der Ablauge muss theoretisch dem NO-Gehalt der verseiften Nitrocellulose äquivalente Werte an $NaNO_2$ liefern. Bei der Denitrierung, deren Produkte in der obigen Analyse wiedergegeben sind, wurden 36 g Nitrat, mit einem NO-Gehalt von 83·9 cm³ auf 1 g, verseift mit 600 cm³ Lauge. Rechnerisch entspricht:

1 g dieses Nitrats $= 0{\cdot}242$ g NO, einer gebildeten Nitritmenge $= 0{\cdot}542$ g $NaNO_2$;

in der ganzen Lauge müssten dementsprechend gefunden werden:

$$36 \cdot 0{\cdot}542 = \mathbf{19{\cdot}50} \text{ g } NaNO_2$$ [1])

demgegenüber wurden gefunden in 1 cm³ der Abgangslauge:

$$11{\cdot}12 \text{ cm}^3\ NO = 14{\cdot}90 \text{ mg } NO;$$

entsprechend einer Menge von 0·0334 g $NaNO_2$ je cm³ Lauge. Dies entspricht einer Gesamtnitritbildung:

$$600 \cdot 0{\cdot}0334 = \mathbf{20{\cdot}04} \text{ g } NaNO_2.$$

Der analytisch gefundene Wert liegt etwas höher als der theoretisch berechnete. Dieser Umstand kann — abgesehen von sonstigen Versuchsfehlern — in erster Linie auf die erhöhte Konzentration der Ablauge infolge Wasserverdampfung zurückgeführt werden, welche nicht berücksichtigt wurde. Sonst müsste die gefundene Nitritmenge infolge der Ammoniakbildung noch unter der theoretisch zu erwartenden bleiben.

Die Gegenwart von Natriumnitrat konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Denitrierung von Cellulosenitrat mit Sulfhydrat wurde als alkalische Verseifung eines Esters gekennzeichnet. Die Kinetik dieser Reaktion im heterogenem System folgt — im Gegensatz zu den typischen Verseifungen im homogenen System — den Gesetzmässigkeiten einer Reaktion erster Ordnung.

2. Die Temperatur, Konzentration der Lauge, sowie die Art der in der Lauge anwesenden Kationen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit, ähnlich wie bei den Reaktionen im homogenen System.

---

[1]) Theoretische Menge, ohne Berücksichtigung der Ammoniakbildung und der nach der Denitrierung in der Cellulose verbliebenen Stickstoffreste.

3. Die Verseifung wird durch Zusatz von Stoffen, die das Cellulosenitrat aufquellen lassen, beschleunigt. Zu diesen Stoffen gehört auch Ammoniak, welches als sekundäres Reaktionsprodukt ständig auftritt und somit die Reaktion autokatalysiert.

4. Sulfhydrat wird durch den vom Cellulosenitrat abgespaltenen Säurerest NO_3 zu Polysulfid oxydiert; hierbei wird NO_3 zu Nitrit und Ammoniak reduziert.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kunstseidefabrik Schwetzingen, G. m. b. H., im Jahre 1922/23 ausgeführt. Der Verfasser fühlt sich verpflichtet, Herrn Direktor Dr.-Ing. A. Havas seinen aufrichtigsten Dank für die geistige und materielle Förderung der Arbeit auszusprechen. Besonderer Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Elöd, Karlsruhe, für viele wertvolle Hinweise.

Über den Grenzwert der latenten Verdampfungswärme und die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes am absoluten Nullpunkt.

Von

Nikolaus v. Kolossowsky.

(Eingegangen am 6. 7. 28.)

Die reine Thermodynamik vermag uns absolut nichts über die wahren Grenzwerte der latenten Verdampfungswärme λ, der Entropie S_g eines Gases und der spezifischen Wärme C'_g eines gesättigten Dampfes bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes zu sagen[1]). Man findet lediglich folgende Reihe von Beziehungen

$$S_g - S_l = \frac{\lambda}{T} = A(V_g - V_l)\frac{dp}{dT} = \frac{d\lambda}{dT} - C'_g + C'_l.$$

Setzt man hier $V_g - V_l = V_g = \frac{RT}{p}$ und $\frac{d\lambda}{dT} = C_{pg} - C_{pl}$, wo C_{pg} und C_{pl} die spezifischen Wärmen von Dampf und Flüssigkeit unter konstantem Druck sind, so erhält man

$$S_g - S_l = \frac{\lambda}{T} = ART \cdot \frac{d \ln p}{dT} = C_{pg} - C'_g + C'_l - C_{pl}$$

und unter der Annahme, dass die Entropie des kondensierten Zustandes $S_l = 0$ und die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit $C'_l = C_{pl}$[2]) findet man für die Temperatur des absoluten Nullpunktes

$$\lim_{T=0} S_g = \lim_{T=0} \frac{\lambda}{T} = \lim_{T=0} (C_{pg} - C'_g) = AR \cdot \lim_{T=0}\left(T\frac{d \ln p}{dT}\right).$$

Das ist alles, was uns die drei Grundprinzipien der Thermodynamik liefern können. Folglich muss jeder Versuch der Bestimmung des wahren Wertes einer dieser vier Grössen beim absoluten Nullpunkte auf rein thermodynamischem Wege und ohne Einführung irgendeiner Hypothese oder einer experimentellen Tatsache unfruchtbar und illusorisch bleiben.

---

[1]) N. A. Kolossowsky, Mitt. üb. d. wiss. techn. Arb. in der Republik Leningrad **18**, 75, Nr. 696. 1925; und J. chim. phys. **22**, 78. 1925. J. E. Verschaffelt, J. chim. phys. **25**, 409. 1928, welcher jetzt auch schreibt: „Les principes de la thermodynamique ne nous apprennent rien à ce sujet" während er 1926 schrieb: „je pense qu'on ne peut rien objecter à la conclusion que $S_g = \infty$" (J. chim. phys. **23**, 240).

[2]) R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie **1**. 131. 1887.

Trotzdem machen sich Herr J. E. Verschaffelt[1]) und besonders Herr J. J. van Laar[2]) völlig unnötigerweise die Mühe, z. B. den wahren Wert von $(S_g)_{T=0}$ zu suchen, unter der willkürlichen Annahme, dass $(\lambda)_{T=0}$ gleich einer endlichen Grösse zu setzen sei, oder auch, zu beweisen, dass $(\lambda)_{T=0}$ eine endliche Grösse sei, unter der Annahme $(C'_g)_{T=0} = -\infty$, und umgekehrt. Aber alle diese Beweise sind nichts als reine Tautologie, insofern, als man immer voraus etwas annehmen muss, was man zu beweisen unternimmt.

Endlich stellen einige Autoren[3]) als Postulat auf (gewöhnlich implicite), dass $(\lambda)_{T=0}$ eine endliche Grösse sei und finden dann natürlicherweise $(S_g)_{T=0} = +\infty$ und $(C'_g)_{T=0} = -\infty$.

Andere[4]) gehen von entgegengesetzten Postulaten oder Hypothesen aus und kommen zu offenbar diametral entgegengesetzten Schlüssen. Man kann wohl über den objektiven Wert der verschiedenen angenommenen Hypothesen streiten, aber die Behauptung, dass die eine oder die andere Hypothese den Prinzipien der Thermodynamik widerspreche[5]), ist offenbar sinnlos, denn diese Prinzipien sagen weder

---

[1]) J. E. Verschaffelt, J. chim. phys. **23**, 240. 1926 und **25**, 408. 1928.

[2]) J. J. van Laar, J. chim. phys. **24**, 119. 1927. Chem. Weekbl. **24**, 302. 1927. Natuurwet. Tijdschr. Nr. 5. 104. 1927. Siehe auch Physikal. Ber. **9**, 505. 1928. Z. Physik **44**, 756. 1927. Z. anorgan. u. allgem. Chem. **171**, 42. 1928. Z. physikal. Chem. **134**, 311. 1928.

[3]) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. 6. Aufl. 1921. S. 281. — Verschaffelt, loc. cit. J. J. van Laar loc. cit.

[4]) E. Ariès, C. r. **164**, 800 u. 986. 1917. K. Bennewitz, Z. physikal. Chem. **110**, 725. 1924 und Handb. d. Physik **9**, 164 bis 168. 1926. V. Njegovan, Z. Elektrochem. **30**, 291. 1924; **31**, 5 u. 631. 1925 und J. chim. phys. **25**, 65. 1928. N. Kolossowsky, Z. Physik **43**, 509 und **44**, 756. 1927. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. Chem. Abt. **59**, 741. 1927; **60**, 857. 1928; J. Russ. Phys.-Chem., Phys. Abt. **59**, 465. 1927. A. Schidlof, J. chim. phys. **23**, 814. 1926. H. Mache, Wien. Akad. Ber., Abt. IIa **136**, 75. 1927. N. Perrakis, C. r. **184**, 28. 1927 und J. chim. phys. **24**, 169. 1927. R. D. Kleeman, Philos. Mag. (7), **3**, 883; **4**, 257. 1927; **5**, 1191. 1928 und J. physic. Chem. **31**, 747, 937, 1559. 1927. A. Akopjan, J. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Abt. **59**, 55. 1927, und andere.

[5]) Herrn van Laars Beweis (J. chim. phys. **24**, 118. 1927 und Z. physikal. Chem. **134**, 324. 1928), nach dem die Hypothese $(\lambda)_{T=0} = 0$ zu einem paradoxen Resultate $(p)_{T=0} = e^{\text{const}}$ führen sollte, ist völlig fehlerhaft. Denn wenn man $(\lambda)_{T=0}$ als eine endliche Grösse annimmt, so kann man in der Dampfdruckformel sehr wohl den Term $C_{pg} \cdot \ln T$ vernachlässigen, der (absolut genommen) langsamer wächst als der Term $\frac{\lambda_0}{RT}$ (mit λ_0 = const.). Verschwindet aber dieser letztgenannte Term selbst am absoluten Nullpunkte, so gewinnt der Term $C_{pg} \cdot \ln T$ (wenigstens, wenn man von vornherein die Entartungstheorie beseitigt) einen überwiegenden Einfluss und wird

für noch gegen etwas aus. Aus demselben Grunde sind alle thermodynamischen Beweise[1]) Herrn van Laars völlig illusorisch, denn Sätze der Art: „Zu gleicher Zeit wird man einsehen, dass C_2' bei $T = 0$ wiederum gleich $-\infty$ wird“[2]), oder: „Und das nämliche gilt bei $T = 0$, wo der Dampfzweig der Grenzlinie (flüssig oder fest) wiederum horizontal läuft“[3]), oder endlich: „$C_2' = C_{p_2} - \frac{L}{T}$ wird und somit bei $T = 0$ unendlich viel von C_{p_2} verschieden ist“[4]), können offenbar nicht keine unwiderleglichen Beweise sein und bedeuten, ich wiederhole es, meist nur eine reine Tautologie.

---

negativ unendlich am absoluten Nullpunkt. Infolgedessen erhält man hier gleicherweise $(p)_{T=0} = e^{C_{pg} \cdot \ln T} = e^{-\infty} = 0$ und nicht $(p)_{T=0} =$ const., wie Herr van Laar unter Vernachlässigung eines unendlichen Gliedes ableitet.

[1]) Ich habe hier von den auf die Extrapolation der van der Waalsschen Gleichung begründeten Beweisen abgesehen, eine Extrapolation, deren Zulässigkeit mindestens sehr zweifelhaft ist. Übrigens besteht dieser sogenannte Beweis (Z. physikal. Chem. **134**, 320ff.) einfach in einer Ersetzung des Postulats $(\lambda)_{T=0}$ = endliche Grösse durch ein anderes $(a_l)_{T=0}$ = endliche Grösse, das dem ersten gleichwertig und ebenso schwer zu begründen ist wie alle anderen. [2]) Z. physikal. Chem. **134**, 311. 1928. [3]) Z. physikal. Chem. **134**, 313. 1928. [4]) Z. physikal. Chem. **134**, 320. 1928.

St. Petersburg, Lehrstuhl für chem. Thermodynamik an der Universität.

Die Verbrennungswärme von Benzoesäure.

Von

W. A. Roth.

(Eingegangen am 13. 8. 28.)

Die in dieser Zeitschrift soeben erschienene Arbeit von W. Jaeger und H. v. Steinwehr[1]) gibt mir Veranlassung zu folgenden kurzen Bemerkungen. Ich hatte mit Herrn Dr. O. Doepke und Frl. H. Banse[2]) einen Artikel gleichen Inhaltes in dieser Zeitschrift veröffentlicht, der den Herren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beim Lesen der Korrektur entgangen zu sein scheint; sonst hätten sie wohl unsere Zahlen in einer Nachschrift berücksichtigt und in das Mittel einbezogen.

Unsere Messungen sind nach einfacheren Methoden durchgeführt als die in der P.T.R. gemachten: die Temperatur wurde mit einem Beckmann-Thermometer gemessen, das wir allerdings sehr sorgfältig durchkalibriert hatten; der Wärmeaustausch mit der Umgebung wurde in einfacherer Weise, aber immer gleichmässig, berechnet; wir haben immer die gleiche Wassermenge eingewogen, die Bombe fertig beschickt und brauchten daher (von vereinzelten Fällen abgesehen) nichts umzurechnen; für verdampfendes Wasser haben wir keine Korrektur angebracht, denn der Ebonitdeckel auf dem Kalorimetergefäss verhinderte die Verdampfung weitgehend; was doch noch verdampfte, fällt heraus, da bei Eichung und Verbrennung ganz gleich gearbeitet wurde; die Korrektur für die Verdampfungswärme fällt heraus, da sie in dem Gang der Vor- und der Nachperiode enthalten ist; wir schlossen meist an die Eichung direkt eine Verbrennung an; unsere „spezifische Gangänderung", die Konstante in der Newtonschen Abkühlungsformel, war mit einer Schwankung von etwa 10% 0·00110° pro halbe Minute, bei den neuen Messungen der P.T.R. dem grösseren Wasserwert entsprechend etwas kleiner, nämlich 0·00090° pro halbe Minute; wir lasen die Temperatur alle halben Minuten ab, Jaeger und v. Steinwehr nur alle vollen Minuten; für die Berechnung des Wärmeaustausches mit der Umgebung ziehe ich die Ablesung in halb so grossen Intervallen vor. Eine so vollendete elektrische Messapparatur wie der P.T.R. stand uns natürlich nicht zur

---

[1]) Z. physikal. Chem. **135**, 305. 1928. [2]) Z. physikal. Chem. **133**, 431. 1928.

Verfügung; immerhin halten wir unsere Messanordnungen für ausreichend genau. Schliesslich war die Art der Zündung bei uns anders als bei allen Vorgängern: Fischer-Wrede, Dickinson und Jaeger-v. Steinwehr zündeten mit Eisendraht, wir mit einen glühenden Platindraht und angeknüpften Baumwollfädchen. In unserem Fall ist die Korrektion etwas grösser (etwa 15 cal Verbrennungswärme für knapp 4 mg Faden, etwa 5 cal für die jedesmal mit Voltmeter, Ampermeter und Stoppuhr gemessene Zündungswärme); aber wir halten unsere Korrektion für etwas sicherer. Unser Faden veränderte bei sachgemässer Aufbewahrung seine spezifische Verbrennungswärme während 20 Jahren nur unregelmässig innerhalb der Grenzen 3890 und 3910 cal. Hingegen verbrennt der Eisendraht fast nie vollständig und das Verbrennungsprodukt ist durchaus nicht immer reines Fe_3O_4, wie genaue Analysen von uns ergaben. Fischer-Wrede setzten den viel zu hohen Wert von 1·65 cal pro Milligramm (nach Berthelot) ein, den Jaeger-v. Steinwehr nach Stohmann auf 1·60 cal pro Milligramm erniedrigen, den auch Dickinson benutzt. Aber auch dieser Wert ist noch etwas zu hoch. Nach gut übereinstimmenden Messungen von Andrews, Mixter, Ruff-Gersten und Roth-Doepke, welch letztere noch nicht veröffentlicht sind, entwickelt 1 mg reines Eisen bei der Verbrennung zu Fe_3O_4 bei konstantem Volumen 1·575—1·585 cal.

Benutzt man also Eisendraht, was aber zu Beschädigung der Platinauskleidung führen kann, so sollte man mit 1·58 cal pro Milligramm rechnen.

Eine Einsetzung dieses Wertes erhöht die Resultate von Fischer-Wrede, Dickinson und Jaeger-v. Steinwehr nicht wesentlich.

Trotz all dieser Verschiedenheiten stimmen unsere Werte vorzüglich mit den neuen der P.T.R. überein, und die mittleren Abweichungen von den Mittelwerten, das beste Kriterium für die Genauigkeit, ist bei unseren Versuchen sogar durchweg noch etwas kleiner als bei Jaeger und v. Steinwehr: dort 0·7 und 0·8 Promille bei den elektrischen Eichungen, 0·6 Promille bei den Verbrennungen, in unseren Versuchen 0·4 und 0·5 Promille bei den Eichungen, 0·35 und 0·25 bei den Verbrennungen, also durchschnittlich 0·7 und 0·4 Promille.

Rechnen wir unsere Resultate auf Kilojoule, die ursprüngliche Einheit, zurück, und reduzieren die mit Platingewichten in Luft gewogenen Mengen Benzoesäure durch Division mit 1·00084 auf den luftleeren Raum, so erhalten wir in der ersten Versuchsreihe 26·429,

in der zweiten 26·434 Kilojoule pro Gramm. Die erste Reihe war mit Pastillen angestellt worden, wo wir nicht ganz sicher waren, ob die feinen Kristalle beim Pressen nicht eine Spur Wasserdampf aus unserer sehr feuchten Kellerluft angezogen hatten; wir halten daher die zweite Versuchsreihe mit geschmolzener Säure für sicherer und gaben als wahrscheinlichsten Wert 6323 cal_{15° pro Gramm Säure, mit Platingewichten in Luft gewogen, an, was nach Umrechnung auf den luftleeren Raum

26·433 Kilojoule pro Gramm

ergibt.

Es liegt also folgende Reihe von Resultaten vor:

Fischer-Wrede	26·449	Kilojoule pro Gramm
Dickinson	26·436	„ „ „
Jaeger-v. Steinwehr	26·437	„ „ „
Roth, Doepke, Banse	26·433	„ „ „

Man sieht, die drei letzten Werte sind so gut wie identisch, während der ältere von Fischer-Wrede um genau ein halbes Promille von dem Mittel der drei neuen Werte abweicht, auch nach Anbringung der kleinen Korrekturen durch Jaeger und v. Steinwehr. Der ältere Wert scheint also tatsächlich nicht so sicher zu sein, was das Verdienst, die erste gute und reproduzierbare Basis für die Bestimmung von Verbrennungswärmen geschaffen zu haben, in nichts schmälert. Bei der glänzenden Übereinstimmung der drei neueren Werte, die unabhängig voneinander und nach etwas verschiedenen Methoden gefunden worden sind, schlage ich vor, mit dem Mittel der drei letzten Werte **26·435** Kilojoule pro Gramm Benzoesäure, auf den luftleeren Raum reduziert, zu rechnen, der mit dem von Dickinson bestimmten und unter Ausschluss Deutschlands „international" angenommenen so gut wie identisch ist.

Rechnet man mit dem Faktor $4{\cdot}184_2$ auf cal_{15° um, so erhält man **6318** cal_{15° pro Gramm Benzoesäure in vacuo bei konstantem Volumen.

Da man so wenig Substanz abwägt, dass nur die Platinbruchgramme in Frage kommen (wir hatten es bei allen Wägungen absichtlich so gehalten, um ganz klare Verhältnisse zu haben), rechnet man, wenn man die Wägungen nicht reduziert, mit dem Faktor 1·00084 (spez. Gewicht der festen Benzoesäure 1·34) und erhält 26·457 Kilojoule oder **6323** cal_{15° pro Gramm Benzoesäure, mit Platingewichten in Luft gewogen.

Obige Zahlen beziehen sich auf etwa 20°; bei JAEGER und v. STEINWEHR war die mittlere Versuchstemperatur die gleiche wie bei uns, nämlich etwa 20·5°, und auch DICKINSONS Versuchstemperatur war etwa 20°.

Zusammenfassung.

Die Werte für die Verbrennungswärme von Benzoesäure, die JAEGER und v. STEINWEHR kürzlich gefunden haben, werden mit denen von ROTH, DOEPKE und BANSE verglichen. Beide Zahlenreihen sind unter sich und mit denen von DICKINSON fast identisch, während die älteren Werte von E. FISCHER-WREDE um ein halbes Promille grösser sind. Es wird vorgeschlagen, mit dem Mittel der drei neuen Versuchsreihen zu rechnen. 1 mg Eisen entwickelt bei der Verbrennung zu Fe_3O_4 in der Bombe 1·58 cal.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Phys.-chem. Institut.
11. August 1928.

Über die Chemiluminescenz des Aminophthalsäurehydrazids.

Von

Herbert Otto Albrecht.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 28.)

Aminophthalsäurehydrazid gibt bei der Oxydation in alkalischer Lösung eine Chemiluminescenz von sehr grosser Intensität. Es gelang noch nicht, den Mechanismus des in Frage kommenden Vorganges und die Beziehungen der Chemiluminescenz zur Fluorescenz des genannten Stoffes in saurer und neutraler Lösung aufzuklären.

Die nachfolgende Untersuchung, die auf Anregung von Herrn Dr. H. Kautsky durchgeführt wurde, ging von der Beobachtung einer wundervollen blauen Chemiluminescenz aus, die auftritt, wenn man verdünnte Lösungen von Aminophthalsäurehydrazid und Chlorkalk zusammenbringt. Herr Dr. W. Lommel in Leverkusen, der diese Chemiluminescenz als erster bemerkt hat, teilte sie persönlich Dr. Kautsky mit und hatte auch die Güte, Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Erscheinung zur Verfügung zu stellen.

Werden emissionsfähige Moleküle durch die bei einer chemischen Umsetzung frei werdende Energie zur Emission gebracht, so sprechen wir von Chemiluminescenz. Dabei kann man Fälle unterscheiden, wo der lumineszierende Stoff bei einer Reaktion im angeregten Zustand entsteht — als Zwischen- oder Endprodukt — oder es kann die Energie reagierender Moleküle auf gleichzeitig anwesende emissionsfähige Fremdmoleküle übertragen werden[1]).

---

[1]) Kautsky, Zocher, Z. anorgan. Chem. **117**, 209; Z. Physik **9**, 267; Z. Elektrochem. **29**, 308; Naturwiss. **11**, 194. 1923. Kautsky, Neitzke, Z. Physik **31**, 60. 1925. — Übersicht über Fluorescenz und Chemiluminescenz: Pringsheim, „Fluorescenz und Phosphorescenz", 3. Aufl. 1928, Springer; Chemiluminescenz: Grünberg, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **52**, 151—185. 1920; Lifschitz, Chem. Weekbl. **21**, 157—162; „Chemiluminescence", Bulletin of the National Research Council, No. 59, Washington, D.C., 1927; organische Fluorescenz: Meyer, Z. physikal. Chem. **24**, 468; Hewitt, Z. physikal. Chem. **34**, 1. — Theoretisches über das Zustandekommen und die spektrale Verteilung der Fluorescenz: Wegscheider, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 595—597. 1923; Chem. abstr. **1924**, 3838. — Über die klassischen Chemiluminescenzerschein-

Häufig wird es möglich sein, solche lumineszierende Stoffe nicht nur chemisch, sondern auch durch Licht zur Emission zu bringen. Sie werden beim Bestrahlen mit genügend kurzwelligem Licht fluoreszieren. Es ist also naheliegend, beim Auftreten von Chemiluminescenz nach Stoffen zu suchen, die eine der Chemiluminescenz analoge Fluorescenz zeigen. Entweder sind solche fluoreszierende Stoffe von vornherein in dem System vorhanden, oder sie bilden sich erst während der Reaktion.

Aminophthalhydrazid fluoresziert sehr stark hellblau in neutraler oder schwach saurer Lösung. Die Chemiluminescenz dieses Stoffes in alkalischer Lösung zeigt ähnliche Farbe, ist homogen und so hell, dass sie wohl kaum von irgendeiner bekannten bei gewöhnlicher Temperatur erreicht wird.

Es war der Gedanke naheliegend, dass die Erzeugung der Luminescenz unmittelbar durch die Oxydation des Hydrazinrestes geschieht. Deshalb wurde eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Säurehydrazide, besonders solche fluorescenzfähiger Säuren, auf Chemiluminescenz geprüft. Man findet tatsächlich bei den meisten dieser mit Hydrazin behandelten Stoffe bei der Oxydation ein ganz geringes Leuchten. Die Helligkeit des Leuchtens ist aber bei Phthalsäurehydrazid und ganz besonders bei substituierten Phthalsäurehydraziden, wie z. B. Aminophthalsäurehydrazid, von einer nicht vergleichbaren Grössenordnung. Deshalb wurde die Untersuchung im wesentlichen auf das Phthalsäurehydrazid und seine Derivate beschränkt.

Die vorliegende Arbeit sucht zwei naheliegende Fragen zu klären:

I. Den chemischen Verlauf der Oxydation des Aminophthalsäurehydrazids, um festzustellen, welche Stufe der Reaktion mit dem Leuchten unmittelbar verknüpft ist.

II. Die Beziehung der durch die Oxydation erregten Emission zu der Fluorescenz der bei der Reaktion anwesenden Stoffe.

---

ungen: M. Trautz, Z. wiss. Photogr. **2**, 217—223. 1904; Z. physikal. Chem. **53**, I—III. 1905; Z. Elektrochem. **10**, 593—597. 1904; Trautz, Schorigin, Z. wiss. Photogr. **3**, 80—90 (Triboluminescenz), **3**, 121—130. 1905. — Über die Chemiluminescenz der organischen Magnesiumverbindungen: Dufford, Calvert, Nightingale, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2058; Evans, Diepenhorst, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 715—723; siehe auch Sven, Möller, Archiv. Pharm. **21**, 449. 1914; Thermochemie, siehe Lifschitz, Kalberer, Z. physikal. Chem. **102**, 393. Siehe auch Evans, Dufford, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 278. 1923. — Über Biolumineseenz: „The Nature of Animal Light", E. N. Harvey, 1920, Lippincott, Philadelphia, London; Coblentz, Physikal. Ztschr. **10**, 955—956.

Das schwach gelblich gefärbte Aminophthalsäurehydrazid ist ein Phthalazinderivat, für das verschiedene tautomere Formen möglich sind[1]).

I	IIa	IIb
Amino-1·4-dioxo-phthalazindihydrid.	Amino-1·4-dioxy-phthalazin.	Amino-1-oxy-4-oxo-phthalazindihydrid.

In verdünnten Säuren löst sich Aminophthalsäurehydrazid nur äusserst wenig. In solchen Lösungen dürfte die Form I vorhanden sein; sie fluoresziert sehr stark blau. Bei Zufügung oxydierender Substanzen, wie Natriumhypochlorit, ist kein Leuchten zu beobachten. IIa oder b ist die in alkalischer Lösung befindliche Form. Aminophthalsäurehydrazid löst sich leicht in Alkali und bildet gut definierte Monoalkalisalze. Die Lösung fluoresziert nicht bzw. nur sehr schwach grünlich. Sie leuchtet aber intensiv blau bei der Oxydation mit Natriumhypochloritlösung. Wasser löst wenig Aminophthalsäurehydrazid, aber mit starker blauer Fluorescenz. Ebenso fluoresziert die feste Substanz. Vielleicht tritt hier I und II zu Salzen zusammen, denn der Dampf (Vacuumdestillation) fluoresziert nicht beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht.

Chemiluminescenz tritt also nur bei der Oxydation in alkalischer Lösung auf, so dass man bei der von Leuchten begleiteten Oxydation von der Form II ausgeht.

Als Oxydationsmittel wurde ursprünglich eine Chlorkalkaufschwemmung gebraucht. Die helle Leuchterscheinung tritt gleicherweise auch mit anderen oxydierenden Stoffen ein, aber immer nur in alkalischer Lösung. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert langsam und gibt ein schwaches, ungemein andauerndes Leuchten, das mit Temperatursteigerung zu-

[1]) Über die Konstitution der Phthalhydrazide: Rottemburg, **27**, 691; Försterling, J. pr. Chem. **51**, **371**; Radulescu, Georgescu, Chem. Ztrblt. **1925**, II, 2159; **1927**, II, 258; siehe auch: Mihailescu, Florescu, Chem. Ztrblt. **1924**, II, 1590.

nimmt. Bei Zimmertemperatur kann das Leuchten auch monatelang dauern, ist aber dann von sehr geringer Intensität. Ähnlich wirken Persulfate. Besonders günstig ist es, sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd zur alkalischen Aminophthalsäurelösung zuzusetzen und diese Lösung mit Stoffen zusammen zu bringen, die Sauerstoff frei machen. Solche sind besonders Hypochlorite, Kaliumferricyanid und ammoniakalische Kupfersalzlösung. Die wasserstoffsuperoxydhaltigen Lösungen des Aminophthalsäurehydrazids leuchten auch wesentlich heller, wenn katalytisch wirkende Stoffe wie Mangansuperoxyd, kolloides Platin, Blut, Peroxydase aus Kartoffeln u. a., zugesetzt werden.

Die Oxydationsreaktionen verlaufen sehr rasch. Der oxydative Abbau ist unter den gegebenen Verhältnissen meist sehr weitgehend (Bildung aliphatischer Säuren). Sehr störend ist, besonders bei der Untersuchung der Emission, die gleichzeitig mit der Oxydation auftretende Braunfärbung. Da vermutet wurde, dass die Braunfärbung mit der Oxydation der Aminogruppe des Aminophthalsäurehydrazids im Zusammenhang steht, wurde diese Gruppe durch Acetylieren geschützt. Das Acetylaminophthalsäurehydrazid gibt bei der Oxydation keine Braunfärbung. Die Luminescenz dieser Verbindung ist etwas grünlicher als die der nicht acetylierten Verbindung und ebenfalls ausserordentlich hell. In saurer Lösung zeigt sie eine der Chemiluminescenz ähnliche starke Fluorescenz.

Es ist ohne weiteres einzusehen, dass die Oxydation einer solchen Verbindung über die verschiedensten Zwischenstufen verläuft. Daraus ergibt sich die Frage: Wie weit kann man übersichtlich den für die Chemiluminescenz wesentlichen Reaktionsmechanismus herausschälen, und welches ist der Stoff der emittiert?

Versuche, einen emissionsfähigen Stoff ausser Aminophthalsäurehydrazid oder seiner Diacetylverbindung nach der Reaktion aufzufinden, ergaben keine Resultate. Der Abbau war zu weit fortgeschritten. Man kann die Oxydationswirkung unter Herabsetzen der Leuchtintensität vermindern, indem man wochenlang mit schwachem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, allenfalls mit Zusatz von Kupferaminsalzen oder sehr verdünntem Hypochlorit. Besonders bei der Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd ohne Zusatz wurde eine verstärkte Fluorescenz nachgewiesen. Sie war grün, also unähnlich der Chemiluminescenz. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Aminophthalsäure. Ebensowenig Erfolg hatten andere Methoden, wie plötzliches Abstoppen der Leuchtreaktion durch Zusatz von Hydrazin. Mit ebensowenig Erfolg

wurde die Oxydation in organischen Lösungsmitteln versucht. Überall tritt einem auffällig immer nur die Fluorescenz des Aminophthalsäurehydrazids bzw. seiner Diacetylverbindung entgegen. Diese Substanzen sind nach allen Beobachtungen die leuchtfähigen Verbindungen.

Im Einklang mit Beobachtungen an anderen Säurehydraziden[1]) lässt sich ein nicht unwahrscheinlicher Mechanismus der für die Chemiluminescenz wichtigen Reaktionen aufstellen. Bei diesem gehen das Aminophthalsäurehydrazid oder nächstverwandte Verbindungen desselben wieder aus der Reaktion hervor, aber in einem energiereicheren, emissionsfähigen Zustand.

Die erste Stufe der Reaktion ist die Oxydation des Hydrazides zu einer Azoverbindung:

I

NH_2 OH — C — N — N — C — OH $+ O =$ NH_2 O — C — N — N — C — O $+ H_2O.$

Diese Azoverbindung wurde noch nicht isoliert. Nach mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. STOLLÉ tritt bei der Oxydation von Phthalhydrazid mit Chlorkalk unter geeigneten Bedingungen eine Grünfärbung auf. Azoverbindungen sind zwar im allgemeinen rot, der chinonartige Charakter der hier in Frage kommenden Azoverbindungen könnte aber zu einer starken Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen — hier also ins Rot — Anlaß geben. Die grüne Verbindung ist sehr unbeständig. Bei der Bildung der Azoverbindungen wird Energie gespeichert.

Die Veränderungen der am Benzolkern befindlichen Aminogruppe des Aminophthalsäurehydrazides durch die Oxydation wollen wir vorerst ausser acht lassen.

---

[1]) JULIUS HOLZAPFEL, Diss. Heidelberg, 1909; E. MOHR, J. pr. Chem. 281. 1904; ERNST KLAIBER, Diss. Heidelberg, 1902; siehe auch STOLLÉ, BENRATH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1769. J. pr. Chem. **263**, 1904. — Herrn Professor STOLLÉ sei an dieser Stelle noch herzlichst gedankt für die gütige Bereitwilligkeit, mit der er uns seine Erfahrungen auf diesem Gebiet mitgeteilt hat.

Die Azodiacyle sind nicht wasserbeständig, auch die grüne Verbindung ist es nicht. Sie hydrolysieren rasch, in Gegenwart von Alkali vermutlich vollständig.

$$\text{II} \quad NH_2\text{-}C_6H_3(CO)_2N_2 + 2H_2O = NH_2\text{-}C_6H_3(C(=O)-OH)_2 + HN{=}NH$$

Das hypothetische Zwischenprodukt, das Diimid, setzt sich mit einem weiteren Molekül Azoverbindung um:

$$\text{III} \quad NH_2\text{-}C_6H_3(CO)_2N_2 + HN{=}NH = NH_2\text{-}C_6H_3(CO)_2(NH)_2 + N_2$$

Die beiden letzten Gleichungen veranschaulichen den eigentlichen Leuchtvorgang. Das zugesetzte Oxydationsmittel ist demnach nicht der unmittelbare Anlass zur Luminescenz, es dient nur zur primären Bildung eines Azokörpers. Ist dieser erst einmal gesondert dargestellt, so wird die helle Emission bei blosser Zugabe von verdünnten Laugen erfolgen. Ein Vorversuch zeigte, dass eine durch Eindunsten gewonnene Probe der von Stollé gefundenen grünen Lösung (aus Phthalhydrazid und Chlorkalk usw.), die ziemlich sicher kein Oxydationsmittel mehr enthält, beim Behandeln mit Natronlauge im Dunkeln leuchtet, ganz so wie Phthalhydrazid beim Behandeln mit Hypochlorit.

Bei der Oxydation von Aminophthalsäurehydrazid entsteht also über die Azoverbindung wieder Aminophthalsäurehydrazid, und zwar unmittelbar in der fluorescenzfähigen Form, im angeregten Zustand. Mehr als fraglich ist, ob die Aminogruppe die Oxydation übersteht. Die Oxydation der Aminogruppe dürfte vermutlich dafür verantwort-

lich sein, dass sich die Spektren der Chemiluminescenz nicht mit denen der Fluorescenz decken. Viel besser ist diese Übereinstimmung bei dem Diacetylaminophthalsäurehydrazid, bei dem die Aminogruppe geschützt ist.

Vor der Kenntnis des eben auseinandergesetzten Reaktionsmechanismus war noch die Annahme möglich, dass die Reaktionsenergie der Oxydationsprodukte auf noch unangegriffene Moleküle des ursprünglich vorhandenen Aminophthalsäurehydrazids übertragen wird und dieses zur Emission bringt. Bei grosser Verdünnung müsste eine solche Übertragung sehr selten möglich sein. Sie könnte nicht Anlass zu einer sehr hellen Luminescenz in homogener Lösung geben. Selbst bei einer 100millionenfachen Verdünnung ist das Leuchten bei Anwendung von Natriumhypochlorit, Wasserstoffsuperoxyd, noch zu beobachten. Unterhalb dieser Verdünnung ist diese Luminescenz nicht mehr heller als das sehr schwache Leuchten, welches allein beim Vermengen von Wasserstoffsuperoxyd und Hypochlorit auftritt.

Es wurde untersucht, ob nicht, ähnlich wie bei den hell lumineszierenden Siloxenderivaten, eine Energieübertragung in Grenzflächen stattfindet. Solche Grenzflächen sind in grosser Menge an den feinen Stickstoffbläschen vorhanden, die bei der Reaktion frei werden. Die mikroskopische Beobachtung zeigt, dass die Bläschen heller als ihre Umgebung leuchten. Das beruht aber nur auf der Linsenwirkung der Bläschen. Während das Grenzflächenleuchten bei Siloxenderivaten durch oberflächenaktive Stoffe stark gehemmt wird, ist das Leuchten des Aminophthalhydrazids durch solche Stoffe nicht zu beeinflussen. Damit scheidet diese Erklärungsmöglichkeit des Leuchtens des Aminophthalsäurehydrazids aus.

Die Intensität der Chemiluminescenz ist nicht gemessen worden; man kann sich aber aus folgenden Angaben vielleicht einen Begriff von ihr machen:

Lässt man Tropfen einer 1%igen Lösung von Aminophthalsäurehydrazid (oder der Diacetylverbindung) (50 cm³ 1%ige Aminophthalsäurehydrazidlösung mit 5% Natriumhydroxyd und 4 bis 5 Tropfen 3%iges Wasserstoffsuperoxyd) aus einer Bürette in eine Schale mit konzentrierter alkalischer Lösung von Kaliumferricyanid oder nicht zu konzentrierter, schwach erwärmter Natriumhypochloritlösung fallen, so erzeugt jeder Tropfen eine glänzendhelle Perle von fast blendend blauweisser Farbe. Die Helligkeit ist so gross, dass in einem

verdunkelten Zimmer (3 × 5 m) alle direkt vom Licht getroffenen Gegenstände einen Augenblick sichtbar sind. Selbst im hellen Sonnenschein ist das Leuchten noch zu sehen, wie eine unbekannt starke blaue Fluorescenz. Zur Vorführung im Grossen kann man auch sehr verdünnte, schwach alkalische Lösungen von Aminophthalsäurehydrazid und Natriumhypochlorit in einen geräumigen Kolben zusammengiessen. Das Leuchten ist dann nicht ganz so hell, aber auf grosser Fläche zu sehen.

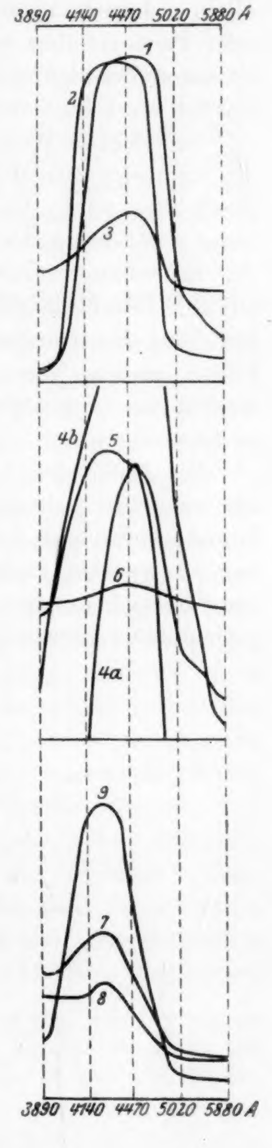
Die durch Ultraviolettbestrahlung erregte Fluorescenz ist hellblau und sehr kräftig. Sie tritt in rein wässeriger und saurer Lösung auf. Vergleicht man die Farbe der Chemiluminescenz in alkalischer Lösung mit der Fluorescenz in saurer Lösung, so sieht man, dass die Chemiluminescenz grünlicher, also langwelliger ist, als die Fluorescenz. Die sehr ähnlichen Spektren sind flach ansteigende, leider sehr wenig charakteristische breite Banden. Die Fluorescenz zeigt ein undeutliches Maximum bei ungefähr 4370 Å, die Chemiluminescenz bei ungefähr 4570 Å. Bei visueller Beobachtnng im Spektroskop sieht man Emission im ganzen sichtbaren Gebiet, hell aber nur im Blau und Grün.

Beim Diacetylaminophthalsäurehydrazid sind die Verhältnisse insofern sauberer, als bei der Oxydation keine Braunfärbung, und damit keine irreführende Lichtabsorption im leuchtenden System auftritt. Die Chemiluminescenz der Diacetylverbindung ist etwas grünlicher als die des nicht acetylierten Aminophthalsäurehydrazides.

Die Verhältnisse sind in den Photogrammen Nr. 1 bis 9 veranschaulicht.

Die Spektrogramme wurden auf dem Apparat des Kaiser Wilhelm-Institus für Faserstoffchemie, dank der freundlichen Erlaubnis von Herrn Prof. Herzog, ausphotometriert. In den Figuren stehen die Ordinaten nicht im Verhältnis zur Schwärzung der Platten; besonders wo der Ausschlag des Elektrometerfadens beinahe an der äussersten Grenze war (z. B. bei den Maxima der Aufnahmen 1 und 2), bedeutet 1 mm mehr als unten vielleicht 10 mm. Ausserdem war das Photometer verschieden empfindlich und bei verschiedenen Aufnahmen anders eingestellt. Die Kurven geben also in erster Linie nur die Lagen der Maxima an. Die Maxima ihrerseits können eine Verschiedenheit, bzw. Übereinstimmung der Emission zeigen, sind aber für die relativ spektrale Lage der subjektiven Farbeneindrücke nicht maßgebend, wenn die Kurvenformen nicht übereinstimmen.

Man kann nicht erwarten, daß die Spektren der Fluorescenz des angewendeten Aminophthalsäurehydrazides mit der Chemiluminescenz übereinstimmen. Das durch die Reaktion entstehende Phthalsäurehydrazidderivat kann gegenüber dem ursprünglichen Aminophthalsäurehydrazid, wie oben angedeutet, durch Oxydation in geringer, wenn auch nicht wesentlicher Art verändert sein. Übereinstimmung von Fluorescenz und Chemiluminescenz wäre eher beim nicht substituierten einfachen Phthalhydrazid zu erwarten.



Abgeschlossen sind diese Untersuchungen noch nicht. Es ist durch diese Arbeit nur eine Grundlage für die weitere Untersuchung der auffallend schönen Luminescenz der Phthalhydrazidderivate geschaffen worden.

Zusammenfassung.

Die ausserordentlich starke Chemiluminescenz bei der alkalischen Oxydation von 3-Aminophthalsäurehydrazid und Diacetyl-3-

Photogramme.	Maximum bei etwa
1. Chemiluminescenz von 3-Aminophthalhydrazid	4570 Å.
2. Fluorescenz von 3-Aminophthalhydrazid in saurer Lösung	4370 „
3. Fluorescenz von *m*-Aminobenzoesäure in alkalischer Lösung	4510 „
4a, 4b. Chemiluminescenz von Diacetyl-3-aminophthalhydrazid	4540 „
5. Fluorescenz von Diacetyl-3-Aminophthalhydrazid in alkalischer Lösung	4310 „
6. Fluorescenz von *m*-Acetaminobenzoesäure in alkalischer Lösung	4430 „
7. Fluorescenz von Benzoesäure in alkalischer Lösung	4230 „
8. Fluorescenz von Phthalsäure in alkalischer Lösung	4240 „
9. Fluorescenz von *o*-Aminobenzoesäure in alkalischer Lösung	4230 „

aminophthalsäurehydrazid wurde nach der chemischen und physikalischen Seite hin untersucht.

Als Oxydationsmittel sind fast alle in alkalischer Lösung wirksamen anwendbar; Hypochlorite und Ferricyansalze eignen sich besonders. Der grösste Effekt wird aber erzielt, wenn das für sich allein schwach wirkende Wasserstoffsuperoxyd mit Hypochloriten oder Ferricyaniden nascierenden Sauerstoff liefert. Auch die katalytischen Zersetzungen des Superoxyds mit an sich neutralen Substanzen sind stark wirksam.

Die richtige Wahl der Bedingungen ergab eine Leuchtintensität, die wahrscheinlich durch keine bekannte Erscheinung ähnlicher Art übertroffen wird. Das Leuchten ist bei 100millionenfacher Verdünnung der Lösung der Substanz noch wahrnehmbar.

Eine Reihe von Cyclohydraziden und Hydrazinderivaten wurde auf ihre Leuchtfähigkeit geprüft. Diese war im allgemeinen wesentlich über dem Durchschnitt der organischen Körper, aber nur in den Fällen, wo eine Verwandschaft mit Phthalsäure vorlag, war eine Intensität von angenähert der Grössenordnung der oben besprochenen zu beobachten.

Die spektralen Untersuchungen gaben kein positives Ergebnis im Sinne einer unbedingten Übereinstimmung der Spektren der Chemiluminescenzen mit denen der Fluorescenzen irgendwelcher nachweisbar anwesenden Stoffe. Da die möglichen Störungen noch nicht ganz übersehbar sind, wird die endgültige Auswertung dieser mit experimenteller Schwierigkeit verbundenen Aufnahmen hinausgeschoben.

Über eine neue Methode der Leitfähigkeitsmessung.

Von

Otto Redlich.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 28.)

Nach Aufzählung der für die Methodik genauer Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommenden Probleme und Untersuchungen wird auf die von PARKER aufgefundene und von RANDALL und SCOTT bestätigte bisweilen sehr beträchtliche Abhängigkeit der Widerstandskapazität von Leitfähigkeitszellen von Konzentration und Natur des Elektrolyten hingewiesen. Als Hilfsmittel zur Untersuchung dieser Abhängigkeit wird eine Wechselstromkompensationsmethode ausgearbeitet, welche die Bestimmung von Elektrolytleitfähigkeiten mit unbelasteten Elektroden auszuführen erlaubt. Eine Prüfung der Methode zeigt, dass sie in einem gewissen Bereich innerhalb der angestrebten Messgenauigkeit von 0·02% richtige Ergebnisse liefert.

Die DEBYE-HÜCKELsche Theorie der Elektrolyte hat bekanntlich auch auf dem Gebiet der Leitfähigkeit[1]) zu wichtigen Ergebnissen, insbesondere zur Erklärung des Quadratwurzelgesetzes von KOHLRAUSCH geführt. Nachdem die Bedeutung der Gültigkeit des OHMschen Gesetzes für die Entwicklung der Theorie klargestellt worden war[2]), hat ONSAGER[3]) in einer ausgezeichneten Untersuchung die ursprüngliche Theorie in solcher Weise vervollkommt, dass eine eingehende quantitative Prüfung an hochverdünnten, insbesondere nichtwässerigen Lösungen, möglich geworden ist. Die grosse Bedeutung der Leitfähigkeit für die Theorie der Elektrolyte, ihre Verwendung als wichtiges Hilfsmittel physikalisch-chemischer Untersuchungen auf der einen Seite, die hohe Messempfindlichkeit (0·001%), die sich mit modernen Behelfen ohne grosse Schwierigkeiten erreichen lässt, auf der anderen Seite führen nun zu der Frage, innerhalb welcher Genauigkeitsgrenzen Leitfähigkeitsmessungen zuverlässig ausgeführt werden können. Verschiedene, vielfach diskutierte Fehlerquellen (insbesondere Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, Verunreinigungen der Substanzen, Temperatureinfluss) lassen von vornherein im besten Falle die immerhin ansehnliche Genauigkeit von 0·01% erwarten. Wesentliche Bedeutung gewinnt die Frage nach der Zuverlässigkeit der Leitfähigkeitsbestim-

---

[1]) P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **24**, 305. 1923. P. DEBYE, Trans. Faraday Soc. **23**, 334. 1927. [2]) O. REDLICH, Physikal. Ztschr. **26**, 199. 1925. **27**, 528. 1926. [3]) L. ONSAGER, Physikal. Ztschr. **27**, 388. 1926. **28**, 277. 1927. Trans. Faraday Soc. **23**, 341. 1927.

mungen durch die Untersuchungen PARKERS, die zu dem unerwarteten Ergebnis führen, dass die Messungen an verdünnten Lösungen mit systematischen Fehlern behaftet sind, deren Betrag sich gar nicht genau angeben lässt, aber mindestens mit einigen Promille einzuschätzen ist. Diese Untersuchungen wurden bisher nur an wässerigen Lösungen ausgeführt; es ist aber zu erwarten, dass die Verhältnisse für nichtwässerige Lösungen eher noch ungünstiger liegen. Bei dieser Sachlage wurde die unten beschriebene Wechselstromkompensationsmethode ausgearbeitet, welche eine Prüfung der bisher verwendeten Methodik ermöglichen soll.

Die Wechselstrombrücke.

Die hauptsächliche Schwierigkeit, die sich den frühen Versuchen zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit entgegengestellt hatte, die Polarisation, ist durch die KOHLRAUSCHsche Methode der Wechselstrombrücke[1]) und durch die Verwendung hinreichend grosser platinierter Elektroden[2]) vollkommen überwunden worden; des näheren ist die Erscheinung der Polarisation und die Bedingungen, unter welchen ihr störender Einfluss überwunden werden kann, von zahlreichen Forschern, insbesondere auch von KOHLRAUSCH selbst und von M. WIEN theoretisch und experimentell untersucht worden. Für jene Fälle, in denen sich die Polarisation nicht vollkommen vermeiden lässt, hat schon KOHLRAUSCH[3]) die Zuschaltung einer Selbstinduktion zum Leitfähigkeitsgefäss, bzw. die Parallelschaltung eines Kondensators zum anschliessenden Brückenzweig empfohlen[4]). Die Feststellung M. WIENS[5]), dass sehr starke Polarisation hierdurch nicht kompensiert wird, ist nicht immer beachtet worden. Eine Reihe von anderen Fehlerquellen (Selbstinduktion und Kapazität der Widerstände, Fernwirkung der Stromquelle, elektrostatische Kapazität der Leitfähigkeitszelle, elektrostatische Einflüsse von seiten der Erde und der Thermostatenflüssigkeit, Unsymmetrie des Telephons) sind von KOHLRAUSCH[6]) in einer Abhandlung, welche als Abschluss der klassischen Untersuchungen zur Leitfähigkeitsmethode angesehen werden kann, zusammenfassend besprochen worden.

---

[1]) F. KOHLRAUSCH und W. A. NIPPOLDT, POGG. Ann. **138**, 280, 370. 1869.
[2]) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. Jubelband 302. 1874. [3]) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **148**, 149. 1873. WIED. Ann. **49**, 249. 1893. Z. physikal. Chem. **15**, 128. 1894.
[4]) Vgl. auch J. F. MAC CLENDON, J. Biol. Chem. **43**, 317. 1920. [5]) M. WIEN, WIED. Ann. Phys. **47**, 627. 1892. **58**, 37. 1896. [6]) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **49**, 225. 1893.

In neuerer Zeit haben sich zahlreiche Forscher, grossenteils mit wesentlich verfeinerten Hilfsmitteln und ausserordentlicher Sorgfalt, mit der Methodik der Wechselstrombrücke befasst. Untersucht wurden insbesondere Sende- und Empfangsgeräte[1]), Einfluss von Spannung[2]) und Frequenz[3]), Polarisation[4]), kapazitive Einflüsse[5]), Konstruktion der Leitfähigkeitsgefässe[6]), Einfluss von Verunreinigungen der Elektroden[7]), Messempfindlichkeit[8]). Auf die Ergebnisse dieser Unter-

---

[1]) W. A. Taylor und S. F. Acree, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2396, 2403, 2415. 1916. R. E. Hall und L. H. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1515. 1919. F. M. Jaeger und B. Kapma, Z. anorgan. Chem. **113**, 35. 1920. M. Abribat, Bull. Soc. Chim. (4) **31**, 241. R. Lorenz und H. Klauer, Z. anorgan. Chem. **136**, 121. 1924. P. A. Thiessen, Z. Elektrochem. **30**, 473. 1924. H. Ulich, Z. physikal. Chem. **115**, 377. 1925. **117**, 156. 1925. J. L. R. Morgan und O. M. Lammert, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1220. 1926.

[2]) W. A. Taylor und S. F. Acree, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2396, 2403, 2415. 1916. H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1366. 1923.

[3]) W. A. Taylor und S. F. Acree, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2396, 2403, 2415. 1916. H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1366. 1923. P. Debye und H. Falkenhagen, Physikal. Ztschr. **29**, 121. 1928. H. Hartley und W. H. Barett, J. Chem. Soc. London **103**, 786. 1913. E. D. Eastman, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1648. 1920. J. L. R. Morgan und O. M. Lammert, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1692. 1923. J. J. Dowling und K. M. Preston, Philos. Mag. (6) **43**, 537. 1922. J. Granier, C. r. **178**, 1520. 1924. M. Philippson, Bull. Acad. Belg. (5) 8, 76, 384. 1922.

[4]) W. A. Taylor und S. F. Acree, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2396, 2403, 2415. 1916. H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1366. 1923. W. Nernst, Z. physikal. Chem. **14**, 622. 1894. M. E. Maltby, Z. physikal. Chem. **18**, 133. 1896. W. A. Taylor und H. C. Curtis, Physical Review (2) **6**, 61. 1915. E. W. Washburn, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2431. 1916. **39**, 235. 1917. M. Randall und G. N. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 636. 1927. A. Gerassimow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**, 196. Chem. Ztrblt. **1926**, II. 2326. Untersuchungen über Polarisation mit theoretischem Ziel: Siehe E. Warburg, Wied. Ann. Phys. **67**, 493. 1899. B. B. Banerji, Trans. Faraday Soc. **22**, 111. 1926. Daselbst zahlreiche Verweise auf ältere und neuere Literatur.

[5]) W. A. Taylor und S. F. Acree, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2396, 2403, 2415. 1916. W. Nernst, Z. physikal. Chem. **14**, 622. 1894. M. E. Maltby, Z. physikal. Chem. **18**, 133. 1896. H. Hausrath, Nernst-Festschrift. S. 176. W. Knapp, Halle a. S. **1912**. H. I. Schlesinger und F. H. Reed, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1727. 1919. J. F. Mac Clendon, J. Biol. Chem. **43**, 317. 1920.

[6]) E. W. Washburn, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2431. 1916. **39**, 235. 1917.

[7]) W. A. Taylor und S. F. Acree, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2396, 2403, 2415. 1916. J. L. R. Morgan und O. M. Lammert, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1692. 1923. W. A. Taylor und H. C. Curtis, Physical Review (2) **6**, 61. 1915.

[8]) R. E. Hall und L. H. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1515. 1919. E. W. Washburn, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2431. 1916. **39**, 235. 1917. E. W. Washburn und J. E. Bell, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 177. 1913.

suchungen einzugehen, ist hier nicht der Ort[1]); zusammenfassend[2]) kann festgestellt werden, dass, insoweit die oben erwähnten Umstände in Betracht kommen, der Einfluss der verschiedenen Fehlerquellen und die Bedingungen ihrer Ausschaltung durch vollkommen befriedigende Arbeitsweisen geklärt sind.

Variation der Leitfähigkeitskapazität.

Die grundlegende Voraussetzung der KOHLRAUSCHschen Methode, dass nämlich die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ in Abhängigkeit vom gemessenen Widerstand R durch die Beziehung $\varkappa = \frac{C}{R}$ gegeben sei, wobei die Leitfähigkeitskapazität C für ein gegebenes Gefäss wenigstens in einem hinlänglichen Bereich konstant sein soll, ist von KOHLRAUSCH und MALTBY[3]), von TAYLOR und ACREE[4]) und von SCHLESINGER und REED[5]) durch Vergleichung von Leitfähigkeitskapazitäten geprüft worden. PARKER[6]) hat in einer überaus gründlichen Untersuchung gezeigt, dass die von den früheren Autoren vorgenommenen Vergleichungen sich über einen viel zu kleinen Bereich erstrecken, und dass unter den in der Regel herrschenden Bedingungen eine systematische Abhängigkeit der Kapazität vom Widerstand der Lösung besteht, welche die Messungen an verdünnten Lösungen um mindestens einige Promille fälschen kann.

Zur Illustration dieser Variation, die bisher noch nicht viel Beachtung gefunden hat, diene ein charakteristisches Beispiel. PARKER gibt unter anderem das Verhältnis der Widerstände an, die er bei Füllung mit den gleichen Kaliumchloridlösungen in seinen Gefässen IIc und I gefunden hat; das Widerstandsverhältnis ist in diesem Falle gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeitskapazitäten. Für zwei Lösungen, für welche in Zelle IIc die Widerstände zu 78·58 bzw. 400·93 Ohm gefunden worden sind, ergaben sich die Kapazitätsver-

---

[1]) Vgl. auch P. WALDEN, Das Leitvermögen der Lösungen I. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1924. OSTWALD-LUTHER-DRUCKER, Physikochemische Messungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925. Auf die durch die Natur des Lösungsmittels bedingten Schwierigkeiten sei hier nicht näher eingegangen; vielmehr sei diesbezüglich nur auf die bekannten Untersuchungen von P. WALDEN verwiesen. [2]) Vgl. W. C. DE LIEFDE, Chem. Weekbl. **21**, 242. 1924. [3]) F. KOHLRAUSCH und M. E. MALTBY, Wiss. Abh. P. T. R. **3**, 156. 1900. [4]) W. A. TAYLOR und S. F. ACREE, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2415. 1916. [5]) H. I. SCHLESINGER und F. H. REED, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1727. 1919. [6]) H. C. PARKER, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1366. 1923.

hältnisse zu $0{\cdot}023598_9$ bzw. $0{\cdot}023633_1$, entsprechend einer Änderung um $0{\cdot}14_5\%$. Da die Kapazität des Gefässes I zu 3·67117 angegeben ist, erhält man für die spezifischen Leitfähigkeiten die Werte 0·001103 und 0·000216, die Konzentrationen folgen zu 0·0077 und 0·0015. Mit anderen Gefässen ergeben sich kleinere, aber immer noch wesentlich ins Gewicht fallende Veränderungen. Es handelt sich, wie man sieht, um gar nicht besonders hoch verdünnte Lösungen. Da ferner zu erwarten ist, dass die Kapazitäten der beiden Zellen Änderungen in derselben Richtung erfahren, so dass nur die Differenz der Änderungen zur Messung gelangt, zeigt der grosse Betrag der Variation ($0{\cdot}14_5\%$ bei einer Konzentrationsänderung im Verhältnis 5:1) an, dass hier eine Fehlerquelle aufgedeckt wurde, deren Untersuchung für die Durchführung von Präzisionsmessungen von grundlegender Bedeutung ist.

Die Änderungen der Leitfähigkeitskapazität sind durch eine zweite Untersuchung Parkers[1]) und ferner von Randall und Scott[2]) bestätigt worden. Insbesondere kann es als sichergestellt angesehen werden, dass die Messungen, die zu diesem überraschenden Ergebnis geführt haben, nicht durch Fehler in der Messanordnung entstellt sind, sondern dass die von diesen Autoren gefundene individuelle Abhängigkeit der Leitfähigkeitskapazitäten verschiedener Gefässe von Natur und Konzentration des Elektrolyten tatsächlich eine Eigenschaft der Leitfähigkeitszellen selber vorstellt.

Für diese auffallende Erscheinung gibt es kaum eine andere Erklärung, als dass sie durch einen Vorgang an den Elektroden hervorgerufen wird. Ihre Deutung als Polarisationsphänomen lässt sich durch die Ergebnisse der zahlreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen über Polarisation nicht stützen, da die Variation gerade bei grossen Widerständen merklich wird. Parker selbst erklärt seine Ergebnisse durch Einflüsse der Adsorptionsschicht[3]) an den Elektroden.

Was immer der Grund der Variation der Leitfähigkeitskapazität sein mag, ist eine eingehende Erforschung dieser Erscheinung erforder-

[1]) H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2017. 1923. [2]) M. Randall und G. N. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 636. 1927. Siehe ferner F. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2167. 1927. [3]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. Phys. **26**, 161. 1885. R. Schaller, Z. physikal. Chem. **25**, 497. 1898. Whetham, Phil. Trans. A **94**, 321. 1900. Z. physikal. Chem. **33**, 344. 1900. H. C. Jones, Z. physikal. Chem. **57**, 258. 1906. E. W. Washburn und J. E. Bell, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 177. 1913. E. W. Washburn, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2431. 1916. M. Randall u. G. N. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 636. 1927.

lich. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Untersuchung nichtwässeriger Lösungen. Hier besteht bekanntlich die Möglichkeit und die Notwendigkeit zu viel höheren Verdünnungen überzugehen; zudem sind die molekularen Leitfähigkeiten nichtwässeriger Lösungen an und für sich erheblich niedriger; überdies verfügt man in vielen Fällen nicht über sehr grosse Mengen des Lösungsmittels. Da die von PARKER festgestellte Variation der Kapazität gerade mit abnehmender Leitfähigkeit und besonders bei kleinem Gefässvolumen immer bedeutendere Beträge annimmt, ist die Klärung des in Rede stehenden Problems eine wesentliche Voraussetzung wirklich zuverlässiger Präzisionsmessungen an verdünnten nichtwässerigen Lösungen.

Nun liegt es in der Natur der Sache, dass man immer nur die Differenz der Variationen von zwei Leitfähigkeitskapazitäten unmittelbar bestimmen, also den Absolutwert der Variation einer Kapazität eigentlich nie mit Sicherheit feststellen kann. Wenn auch durch die Vergleichung von Kapazitäten schon sehr wertvolle Aufschlüsse erzielt worden sind, wäre es doch wünschenswert, eine grundsätzlich andere Methode heranzuziehen.

Leitfähigkeitsbestimmungen nach anderen Methoden.

Messungen nach anderen Methoden als der KOHLRAUSCHschen, sind verhältnismässig selten ausgeführt worden. Die Verwendung unpolarisierbarer Elektroden und die Messung mit Gleichstrom ist vor KOHLRAUSCH von mehreren Autoren, insbesondere von BEETZ[1]) und von PAALZOW[2]), in neuester Zeit von MARIE und W. A. NOYES JUN.[3]) ausgearbeitet worden. Kompensationsanordnungen für Gleichstrom sind schon von WALTENHOFEN[4]) und BEETZ[5]), von NEWBERY[6]) und von EASTMAN[7]) verwendet worden. Durch diese Untersuchungen ist gezeigt worden, dass die wesentliche Störung bei der Messung von Elektrolytwiderständen mittels Gleichstrom, die Polarisation, tatsächlich unter gewissen Bedingungen ausgeschaltet werden kann. Für die Anwendung auf die nähere Untersuchung des PARKERschen Effekts, welche auf besonders hochverdünnte Lösungen ausgedehnt werden

[1]) W. BEETZ, POGG. Ann. **117**, 1. 1862. [2]) A. PAALZOW, Berl. Ber. 1868. S. 486. [3]) CH. MARIE und W. A. NOYES JUN., J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1095. 1921. Vgl. auch CH. MARIE, J. chim. phys. 8, 699. 1910. [4]) A. v. WALTENHOFEN, POGG. Ann. **134**, 218. 1868. [5]) W. BEETZ, POGG. Ann. **142**, 573. 1871. [6]) E. NEWBERY, J. Chem. Soc. London **113**, 701. 1918. [7]) E. D. EASTMAN, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1648. 1920.

muss, lassen sich jedoch andere Schwierigkeiten voraussehen. Die Verwendung von Wasserstoffelektroden (Marie und Noyes) ist naturgemäss vor allem für Säuren empfehlenswert; es sind aber gerade bei sehr verdünnten Säurelösungen die Störungen durch Verunreinigungen sowohl des Lösungsmittels, als auch insbesondere aus den Gefässwänden schwer auszuschalten[1]). Auch die Verwendung eines festen Depolarisators (Newbery, Eastman) bringt Komplikationen mit sich, sobald die Konzentration der Lösung und die Löslichkeit des Depolarisators von gleicher Grössenordnung sind. Wenn auch die Heranziehung dieser Messverfahren zur Untersuchung der Variation der Leitfähigkeitskapazität durchaus nicht ausgeschlossen erscheint, wird man doch lieber nach einer neuen Methode suchen, die von diesen Schwierigkeiten frei und vor allem auch in ihrer Anwendbarkeit nicht auf gewisse Stoffe beschränkt ist.

Da man es als sehr wahrscheinlich ansehen muss, dass die Variation der Leitfähigkeitskapazität durch Erscheinungen an den Elektroden bedingt ist, wird man vor allem an eine Methode denken, die überhaupt ohne Elektroden arbeitet. Eine solche ist schon von Beetz[2]) angegeben worden, doch lässt sich nach seinem Prinzip wohl auch nicht annähernd die nötige Präzision erzielen. Eine andere, meines Wissens bisher noch nicht in Erwägung gezogene Methode bestünde darin, dass man in dem Elektrolyten mit Hilfe einer wechselstromdurchflossenen Spule Wirbelströme erzeugt und die Rückwirkung auf den Primärstrom bestimmt. Durch geeignete Messungen am leeren Gefäss, mit Eichflüssigkeiten und mit der Flüssigkeit, deren Leitfähigkeit gesucht wird, sämtlich bei verschiedenen Frequenzen, liesse sich die gesuchte Leitfähigkeit ermitteln. Bei dieser Methode, deren nähere Prüfung vielleicht wünschenswert erscheinen mag, lassen sich jedoch immerhin erhebliche Schwierigkeiten voraussehen, abgesehen davon, dass sie recht kostspielige Hilfsmittel zur Voraussetzung hat.

Wechselstromkompensationsmethode.

Die in der vorliegenden Untersuchung ausgearbeitete Wechselstromkompensationsmethode schaltet zwar die Verwendung von Elektroden nicht aus, bedient sich aber unbelasteter Elektroden. Es ist noch nicht geklärt, ob und inwieweit der Parkersche Effekt von der Stromdichte an der Elektrode abhängt (ob er also mehr den Charakter

[1]) Siehe z. B. Ch. A. Kraus und H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2429. 1922.
[2]) W. Beetz, Pogg. Ann. **117**, 25. 1862.

eines zusätzlichen Widerstands oder einer zusätzlichen Spannung hat); es liegen jedoch Anzeichen für eine solche Abhängigkeit vor[1]). Auf jeden Fall ist von vornherein die Annahme überaus plausibel, dass der Effekt, wofern es sich überhaupt um eine Erscheinung an den Elektroden handelt, an unbelasteten Elektroden verschwindet; dafür, dass an der Grenzfläche eine Wechselspannung auftritt, welcher kein Strom entsprechen sollte, ist ja kaum ein Grund zu finden.

Die Messung an unbelasteten Elektroden wird durch die folgende Kompensationsanordnung[2]) ermöglicht (Fig. 1): Von einer im Generatorstromkreis liegenden Primärspule werden mit Hilfe zweier Sekundärspulen Wechselspannungen abgenommen. In den Stromkreis I der einen Sekundärspule wird ausser einem Hilfswiderstand h bekannter Grösse das Flüssigkeitsgefäss eingeschaltet, und zwar durch zwei Elektroden, die zur eigentlichen Messung nicht herangezogen werden. Im Stromkreis II befindet sich ein Kompensationsapparat, der die Einstellung beliebiger bekannter Widerstände bei ungeändertem Gesamtwiderstand erlaubt.

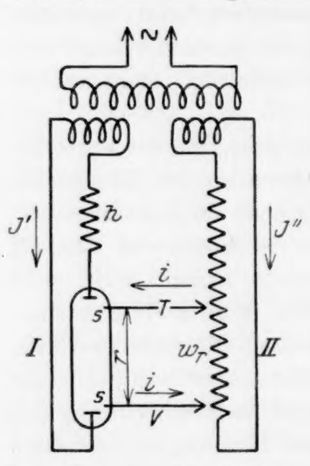


Fig. 1. Kompensationsschaltung.

Das Prinzip der Messung beruht auf dem Vergleich der Spannungsgefälle an dem gesuchten Widerstand r und dem im gleichen Stromkreis liegenden Hilfswiderstand h; sie wird in der Art ausgeführt, dass zunächst der Spannungsabfall an dem Widerstand r zwischen den beiden Kompensationselektroden S durch Einstellung des geeigneten Widerstands w_r am Kompensationsapparat abgeglichen wird, wobei das Telephon T als Nullinstrument dient. Sodann werden Telephon

[1]) H. C. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2022. 1923. Nach der Brückenmethode kann natürlich nur mit verhältnismässig hoch belasteten Elektroden gearbeitet werden, auch lässt sich die Stromdichte nicht leicht innerhalb hinreichend weiter Grenzen — handelt es sich doch um die Feststellung eines Effekts zweiter Ordnung — variieren. [2]) Eastman hat mit seiner für Gleichstrom nach anderem Prinzip eingerichteten Kompensationsanordnung auch einige Wechselstrommessungen ausgeführt; für seine Untersuchung kommen jedoch das vorliegende Problem und die Schwierigkeiten, die sich bei Kompensationsmessungen an höheren Widerständen ergeben, nicht in Betracht, da er sich auf wesentlich höher konzentrierte Lösungen beschränkte.

und Verbindungsleitung V an die Enden des Hilfswiderstands h angelegt und dieser, in gleicher Weise wie vorher der Widerstand r, durch Einstellung des Widerstands w_h im Stromkreis II auskompensiert.

Für die folgende Ableitung der Bedingungen für Stromlosigkeit des Telephons bei diesen Messungen wird aus der Theorie der Wechselstrombrücke die Voraussetzung übernommen, dass (natürlich abgesehen vom Transformator) zwischen den verschiedenen Zweigen der Schaltung keine merklichen wechselseitigen Induktionen und Kapazitäten wirksam sind, dass vielmehr die Symbolisierung eines jeden Zweiges durch eine Kombination von reinem Widerstand, Kapazität und Selbstinduktion zur Darstellung der Erscheinungen ausreiche. Der das Telephon (Widerstand $\mathfrak{T}$; durch deutsche Buchstaben werden wie üblich komplexe Grössen bezeichnet) erregende Strom $\mathfrak{i}$ ergibt sich aus den Stromstärken $\mathfrak{J}'$ und $\mathfrak{J}''$ der beiden Stromkreise durch die Beziehung:

$$(\mathfrak{J}' - \mathfrak{i})\mathfrak{r} - (\mathfrak{J}'' + \mathfrak{i})\mathfrak{w}_r - \mathfrak{i}\mathfrak{T} = 0, \tag{1}$$

welche besagt, dass die Summe der Spannungsabfälle (Stromstärke mal Widerstand) in der Stromschleife, welche durch den Flüssigkeitswiderstand $\mathfrak{r}$, das Telephon, den Kompensationswiderstand $\mathfrak{w}_r$ und die Verbindungsleitung V gebildet wird, gleich Null ist. Es folgt:

$$\mathfrak{i} = \frac{\mathfrak{J}'\mathfrak{r} - \mathfrak{J}''\mathfrak{w}_r}{\mathfrak{r} + \mathfrak{w}_r + \mathfrak{T}}, \tag{2}$$

also für Stromlosigkeit des Telephons:

$$\frac{\mathfrak{r}}{\mathfrak{w}_r} = \frac{\mathfrak{J}''}{\mathfrak{J}'}; \tag{3}$$

ebenso erhält man für die Abgleichung des Hilfswiderstands $\mathfrak{h}$:

$$\frac{\mathfrak{h}}{\mathfrak{w}_h} = \frac{\mathfrak{J}''}{\mathfrak{J}'}. \tag{4}$$

Bei Abwesenheit von Polarisation kann der Flüssigkeitswiderstand mit hinreichender Allgemeinheit durch einen reinen Widerstand R_1 in Serie mit einer Selbstinduktion L_1 und einer parallel zu dieser Kombination geschalteten Kapazität C_1 ersetzt werden; der Widerstandsoperator $\mathfrak{r}$ ist dann bekanntlich gegeben durch:

$$\mathfrak{r} = R_1(1 + \delta_1 + j\varepsilon_1); \tag{5}$$

$$1 + \delta_1 = \frac{1}{(1 - \omega^2 C_1 L_1)^2 + (\omega R_1 C_1)^2}; \quad \varepsilon_1 = \omega\left(\frac{L_1}{R_1} - R_1 C_1 - \omega^2 \frac{L_1^2 C_1}{R_1}\right), \tag{6}$$

wenn $j = \sqrt{-1}$ und ω die Kreisfrequenz. In der gleichen Weise sind die Metallwiderstände darzustellen, wobei für die Widerstände w_r, h und w_h der Reihe nach die Indices 2, 3, 4 verwendet werden sollen.

Für die praktische Durchführung der Messung ist wesentliche Voraussetzung, dass die Kapazitäten und Induktivitäten der einzelnen Widerstände klein sind. Für den Flüssigkeitswiderstand ist diese Voraussetzung ohne weiteres gegeben; die Metallwiderstände sind, wie später ausgeführt wird, einer entsprechenden Prüfung unterzogen worden. Man kann daher die Ableitung auf Grössen erster und zweiter Ordnung in $\omega R_1 C_1$, $\frac{\omega L_1}{R_1}$, usw. beschränken:

$$\delta_1 \cong \omega^2 (2 C_1 L_1 - R_1^2 C_1^2); \quad \varepsilon_1 \cong \omega \left(\frac{L_1}{R_1} - R_1 C_1\right); \text{ usw.} \tag{7}$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt:

$$\frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{1 + \delta_1 + j\varepsilon_1}{1 + \delta_2 + j\varepsilon_2} = \frac{R_3}{R_4} \cdot \frac{1 + \delta_3 + j\varepsilon_3}{1 + \delta_4 + j\varepsilon_4} \tag{8}$$

oder, wenn man beachtet, dass die Grössen δ klein gegen Eins und die Quadrate der ε von der Grössenordnung der δ sind:

$$\begin{aligned} R_1 \cong \frac{R_2 R_3}{R_4} [1 - \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 - \delta_4 - \varepsilon_1^2 - \varepsilon_4^2 + \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 \\ - \varepsilon_1 \varepsilon_4 - \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_4 + \varepsilon_3 \varepsilon_4 + j(-\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4)]. \end{aligned} \tag{9}$$

Das Verschwinden des imaginären Gliedes:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_4 = \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tag{10}$$

stellt eine der Bedingungen für die Stromlosigkeit des Telephons bei der Abgleichung vor. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so macht sich dies bei der Messung dadurch bemerkbar, dass man, ähnlich wie bei der Wechselstrombrücke, durch Einstellung des Kompensationswiderstands nur zu einem, mehr oder weniger scharfen, Tonminimum kommt; erst durch passende Änderung der Kapazität eines der Widerstände mit Hilfe eines parallel geschalteten Drehkondensators wird völliges Schweigen des Telephons erzielt.

Man ersieht aus den Gleichungen (7) und (9), dass sich der gesuchte Widerstand R_1 von dem Quotienten $\frac{R_2 R_3}{R_4}$, welcher aus den bei einer Messung abgelesenen Widerständen berechnet wird, um ein Korrekturglied unterscheidet, welches dem Quadrat der Frequenz proportional ist. Dies gilt in erster Näherung, d. h. solange die verschiedenen Kapazitäten und Selbstinduktionen hinreichend klein sind; ist

diese Voraussetzung nicht erfüllt, so treten neue Korrekturglieder von der vierten Ordnung in ω hinzu.

In der vorliegenden Untersuchung wurden sämtliche Messungen bei zwei Frequenzen im Verhältnis 1:2 (550 und 1100 Hertz) ausgeführt; der dritte Teil der Differenz zwischen den beiden Ergebnissen kann dann, entsprechend der angegebenen Frequenzabhängigkeit, als Abweichung des Wertes für die niedrigere Frequenz vom wahren Wert des Gleichstromwiderstands angesehen werden, solange der Betrag der Abweichung selbst hinreichend klein ist. Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen selbst ist, wie aus den früher angeführten Untersuchungen hervorgeht, in diesem Bereich unabhängig von der Frequenz.

Die Abgleichung des Flüssigkeitswiderstands und des Hilfswiderstands erfordert, den imaginären Teilen der Gleichungen (3) und (4) entsprechend, jedesmal eine besondere Einstellung des zu einem der Widerstände parallel geschalteten Kondensators. Die Kapazität eines der Widerstände wird also im allgemeinen bei Abgleichung von $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{h}$ nicht genau den gleichen Wert haben; infolgedessen erfährt auch der gesamte Wechselstromwiderstand des einen der beiden Stromkreise — bei konstant bleibendem Gleichstromwiderstand — eine kleine Veränderung. Die Rückwirkung dieser Widerstandsänderung auf die Stromstärke $\mathfrak{J}'$ bzw. $\mathfrak{J}''$, die in der obigen Darstellung nicht berücksichtigt ist, lässt sich nach der bekannten Beziehung für die Stromstärke in der Sekundärspule eines Transformators ableiten; die Durchrechnung, die hier der Kürze halber nicht wiedergegeben werden soll, liefert ein neues Korrekturglied für R_1, welches unter den gegebenen Verhältnissen wie die oben gefundenen in erster Näherung dem Quadrate der Frequenz proportional ist, so dass sich für die Verwertung der Messungsergebnisse hieraus kein neuer Gesichtspunkt ergibt.

Gegenüber der analogen Kompensationsanordnung für Gleichstrom ist das hier verwendete Wechselstromkompensationsverfahren insofern im Vorteil, als Schwankungen der primären Stromquelle die Messung nicht beeinträchtigen, da das Verhältnis der sekundären Stromstärken, auf das es allein ankommt, hierdurch nicht geändert wird.

Die gegenseitigen Kapazitäten der einzelnen Teile der Schaltung bzw. die Kapazitäten gegen Erde lassen sich nicht in vollkommener Weise ausschalten[1]); von vornherein stand zu erwarten, dass die Kom-

[1]) Eine Trennung der Schaltungsteile nach dem Prinzip von GIEBE (Z. Instrk. 31, 6, 33. 1911) konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht durchgeführt werden.

pensationsmethode dadurch, dass sie zwei getrennte Stromkreise verwendet, gegen derartige Einflüsse empfindlicher sein würde als die WHEATSTONEsche Brücke. Aus diesem Grunde wurde die Messung nach Möglichkeit einem Substitutionsverfahren angeglichen. Der Hilfswiderstand wurde immer nahe gleich dem gesuchten Flüssigkeitswiderstand gewählt. Ferner wurden bei jeder Messung die Zuführungen der beiden Stromquellen und die Zuleitungen zum Verstärker (Telephon) kommutiert; überdies wurden jedesmal die Verstärkerzuleitungen mit der direkten Verbindung V (Fig. 1) zwischen den beiden Stromkreisen ausgetauscht. Aus den derart gewonnenen acht Ablesungen wurde das Mittel gebildet; die bisweilen erheblichen Abweichungen der Einzelwerte voneinander (vgl. das unten angeführte Beispiel einer Messung) zeigen den Einfluss der gegenseitigen Kapazitäten bzw. der Kapazitäten gegen Erde an.

Aus den später zusammengestellten Messungsergebnissen geht hervor, dass durch dieses Vertauschungsverfahren alle Störungen bis zu mässig hohen Widerständen (einigen tausend Ohm) vollständig beseitigt werden; die bei den höchsten zur Messung gelangten Widerstandswerten (20000 Ohm) auftretenden Abweichungen bis zu 0·14% zeigen die Grenze der Wirksamkeit der hier beschriebenen Massnahmen an.

Messanordnung.

Als Stromquelle für die Messungen mit der WHEATSTONEschen Brücke diente ein Röhrensender mit Rückkopplung in der üblichen einfachsten Form[1]) (Dreipunktschaltung). Der Ausgangstransformator wurde, da eisenfreie Transformatoren von hinreichend grosser Induktion und kleinem Widerstand im Handel nicht gangbar sind, aus 0·5 mm Kupfer-Emaildraht im Verhältnis 1:1 mit einer Selbstinduktion der Primärspule von rund 1 Henry gewickelt.

Dieser Sender war für Messungen mit der Brücke ohne irgendwelche Siebvorrichtung ausgezeichnet verwendbar; für Messungen mit der Kompensationsanordnung erwies sich jedoch ein noch reinerer Ton wünschenswert; für diesen Zweck wurde ein Balancegenerator[2]) gebaut, der zwar unter sonst gleichen Umständen eine etwas geringere

[1]) Vgl. z. B. OSTWALD-LUTHER-DRUCKER, Physikochemische Messungen. S. 505. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925. [2]) Für den Hinweis auf diese Schaltung und nähere Angaben bin ich Herrn Ingenieur E. WOLF zu grossem Dank verpflichtet.

Leistung aufweist, sich aber durch einen besonders reinen Ton auszeichnet. Die verwendete Schaltung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Das Prinzip dieser Anordnung besteht bekanntlich darin, dass das Gitter der einen Röhre durch die Anode der anderen gesteuert wird.

Der Nullstrom wurde durch einen handelsüblichen Zweiröhrenniederfrequenzverstärker[1]) soweit verstärkt, dass die gewünschte Empfindlichkeit von 0·02% mühelos und ohne irgendwelche Störungen durch Stromwärme erreicht wurde.

Zur Verfügung stand eine Kurbelwiderstandsmessbrücke, kombiniert mit Kompensationsapparat (Kurbelwiderstand 0·1 bis 11000 Ohm), sowie (als Hilfswiderstand) ein Stöpselrheostat bis 40000 Ohm der „Norma", Instrumentenfabriksgesellschaft, Wien. Sämtliche Widerstände waren nach WAGNER und WERTHEIMER[2]) kapazitäts- und induktionsfrei gewickelt. Die Kapazitätsfreiheit wurde durch vergleichende Messungen mit Gleichstrom und Wechselstrom (Frequenz 550 und 1100) bei verschiedenen Verhältnissen der Brückenzweige kontrolliert; die grössten Differenzen bei den verwendeten Brückenverhältnissen betrugen 0·02%. Die Widerstände wurden wiederholt mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin, geprüften Stöpselrheostaten verglichen.

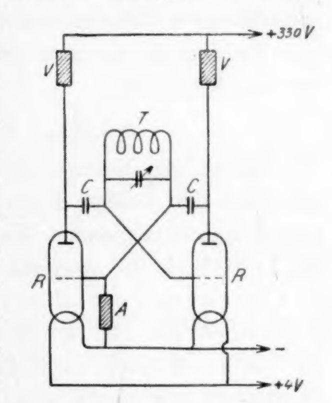


Fig. 2. Balance-Generator. *RR* Röhren (C. H. F. MÜLLER, Valvo 201 C). *CC* Kondensatoren 0·002 μF. *VV* Vorwiderstände 0·02 Megohm. *A* Ableitungswiderstand 2 Megohm. *T* Abnehmtransformator.

Der Stromerzeuger war in einem Nebenraum aufgestellt, Brücke (Kompensator) und Verstärker in zwei geerdeten Blechkisten in einer Entfernung von etwa 2 m untergebracht. Alle festen Verbindungsleitungen waren in Kabel mit geerdetem Bleimantel verlegt. Die Isolationswiderstände wurden wiederholt nachgeprüft.

Der Einfluss der Kapazität der einzelnen Teile der Schaltung gegen Erde, der bei hohen Widerständen störend wirkt, wurde bei den Messungen mit der WHEATSTONEschen Brücke bisweilen durch paar-

---

[1]) Der Österreichischen Telephon- und Signalgesellschaft, Wien, sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des Verstärkers bestens gedankt.

[2]) K. W. WAGNER und A. WERTHEIMER, Elektrotechn. Ztschr. 34, 613, 649. 1913.

weise Vertauschung der Stromzuleitungen und der Verstärkerableitungen und Mittelung über die derart erzielten vier Ablesungen, gewöhnlich aber durch Verwendung der WAGNERschen Hilfsbrücke[1]) eliminiert, die sich nicht nur bei Messungen von Kapazitäten, sondern auch von höheren Widerständen sehr zweckmässig und bequem erweist. Dass jede Störung ausgeschaltet war, ergibt sich aus der Übereinstimmung der Werte für die Frequenzen 550 und 1100. Bei der Kompensationsschaltung wäre eine ähnliche Erdung sehr umständlich, da die beiden Stromkreise getrennt geerdet werden müssten; es unterblieb daher jede Erdung, stattdessen wurde das oben geschilderte Vertauschungsverfahren angewendet.

Erdung des Generators und des Verstärkers blieb ohne Einfluss auf die Messung.

Prüfung der Kompensationsmethode.

Durch die Kompensationsmessung erhält man den Widerstand zwischen den beiden Kompensationselektroden (Sonden S in Fig. 1); man definiert in gleicher Weise wie bei der KOHLRAUSCHschen Methode die Leitfähigkeitskapazität der betreffenden Elektrodenkombination.

Es war nun vor allem zu untersuchen, ob man nach der Kompensationsmethode überhaupt reproduzierbare Ergebnisse erhält, sodann ob die ermittelten Leitfähigkeitskapazitäten tatsächlich vom Leitvermögen, bzw. der Konzentration der Lösung unabhängig sind. Dies wurde an 0·001 bis 0·1 norm. Kaliumchloridlösungen an Hand von zwei verschiedenen Elektrodenkombinationen geprüft. Da als Vergleichsbasis Messungen nach der Brückenmethode herangezogen werden mussten, war man natürlich von vornherein an einen Widerstandsbereich gebunden, für den nach den Ergebnissen PARKERS vollkommene Konstanz der Leitfähigkeitskapazität (Brückenmethode) zu erwarten war.

Leitfähigkeitsgefäss, Thermostat.

Zu den Messungen wurde ein Gefäss aus Jenenser Glas verwendet, welches drei kreisrunde Platinelektroden vom Durchmesser 25 mm

[1]) K. W. WAGNER, Elektrotechn. Ztschr. **32**, 1001. 1911. Meine Erfahrungen über Erdung, bzw. Kommutierung decken sich mit den Boobachtungen, die G. JONES und R. C. JOSEPHS (J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1049. 1928) in einer nach Abschluss dieser Untersuchung erschienenen ausführlichen Abhandlung über die Wechselstrombrücke beschreiben. Hervorzuheben ist, dass für die Kommutierung der Ableitungen zum Telephon (Verstärker), wenigstens in meiner Anordnung, dasselbe gilt wie für die der Zuleitungen von der Stromquelle.

(1, 4, 6 in Fig. 3), sowie drei Elektroden (2, 3, 5) aus dünnem Platindraht, 2 mm lang, enthielt. Sämtliche Elektroden waren in der üblichen Weise platiniert; die Zuleitungswiderstände waren vor dem Platinieren an dem mit Quecksilber gefüllten Gefäss gemessen worden. Die Elektrodenpaare 1, 6 (Kombination C_1), 4, 6 (Kombination C_2) und 1, 4 (Kombination C_3) wurden zu den Messungen in der WHEATSTONEschen Brückenschaltung benutzt, welche als Vergleichsbasis dienten; die Elektrodenabstände, die nach PARKER für die Konstanz der Leitfähigkeitskapazität ausschlaggebend sind, sind wohl als hinreichend anzusehen; allerdings erreichte der Widerstand einer 0·001 norm. KCl-Lösung bei der Kombination C_1 den Betrag von 20000 Ohm.

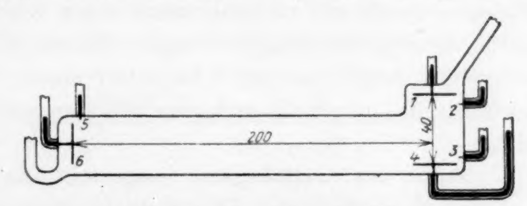


Fig. 3. Leitfähigkeitsgefäss.

Bei der Elektrodenkombination Γ_1 dienten die Elektroden 1 und 6 zur Stromzufuhr; zur Kompensation wurde bei 2 und 5 angeschlossen. Entsprechend wurden die Elektroden 1 und 4 bzw. 2 und 3 als Kombination Γ_2 verwendet.

Für die endgültige Verwendung der Kompensationsmethode ist die Heranziehung von Kompensationselektroden normaler Grösse an Stelle der Drahtelektroden geplant, damit der Einfluss des Nullstroms vollkommen ausgeschaltet wird; die Kompensationselektroden sind dann in seitlich angesetzten Röhren unterzubringen, damit sie nicht als Zwischenleiter wirken. Für die vorliegende Untersuchung, die nur die Orientierung über die Ausführbarkeit der Kompensationsmethode bezweckt, ist von dieser Anordnung abgesehen worden, weil sie eine Verminderung der Messempfindlichkeit mit sich bringt, deren Vermeidung in Anbetracht der beschränkten Leistung des zur Verfügung stehenden Balancegenerators zunächst erwünscht war.

Die Messungen wurden in einem Ölthermostaten bei 25° C vorgenommen; die Rührung besorgte eine Automobil-Kühlwasserzirkulationspumpe. Geheizt wurde mittels eines blanken Chromnickeldrahtes (Gleichstrom). Als Füllung des Thermoregulators erwies sich Tetrachlorkohlenstoff (COHEN) zweckmässig; es besitzt vor Toluol den Vor-

teil, dass es geringere Neigung zum Kriechen besitzt und nicht feuergefährlich ist, was beim Füllen grösserer Regulatoren angenehm ist. Die Temperatur wurde mit einer geeigneten Relaisschaltung auf 0·01° konstant gehalten.

Messvorgang.

Jeweils nach einigen Messungsreihen, bei denen von verdünnteren zu höher konzentrierten Lösungen übergegangen wurde, wurde das Gefäss mittels heisser Chromschwefelsäure (oder durch tagelanges Stehen mit kalter Säure) gereinigt, mit heissem, häufig gewechselten Leitfähigkeitswasser, sodann mit der zur Messung gelangenden Lösung ausgespült und mit dieser Lösung mindestens über Nacht stehen gelassen. Die Messung wurde nur vorgenommen, wenn wiederholte Füllung des Gefässes dieselbe Leitfähigkeit ergab. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmassregeln gelangt man auch bei 0·001 norm. Lösungen zu Leitfähigkeitswerten, die innerhalb mehrerer Stunden auf 0·01% konstant bleiben.

War die Konstanz der Leitfähigkeit festgestellt, so wurden zunächst die Widerstandswerte an den Elektrodenkombinationen C_1, C_2 und C_3 mit der WHEATSTONEschen Brücke bei den Frequenzen 550 und 1100 bestimmt. Danach wurden die Kompensationsmessungen mit den Kombinationen Γ_1 und Γ_2, ebenfalls bei beiden Frequenzen durchgeführt, wobei die verschiedenen oben erwähnten Kommutierungen in einer ein für allemal festgesetzten Reihenfolge vorgenommen wurden. Die Schaltungen erfolgten mit Hilfe von Quecksilbernäpfen. Zum Schluss wurde zur Kontrolle der Konstanz des Leitfähigkeitswertes jedesmal noch eine Messung von C_1, C_2 und C_3 in der Brücke ausgeführt.

Das Telephon kam immer in einem so engen Bereich zum Schweigen, dass eine Einstellung auf 0·01% mit Leichtigkeit vorgenommen werden konnte; nur bei den Kompensationsmessungen an den 0·001 norm. Lösungen war das Minimum verwaschen, ein Zeichen, dass die gewählte Form der Kompensationselektroden einen störenden Elektrodeneffekt nicht vollkommen ausschloss.

Eichung des Gefässes.

Die Leitfähigkeitskapazität der Elektrodenkombination C_1 wurde mit Kaliumchloridlösung bei 25° C gemäss den näheren Angaben PARKERS[1]) bestimmt. Zu diesen und allen anderen Messungen wurde

[1]) H. C. und E. W. PARKER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 312. 1924.

Kaliumchlorid (Kahlbaum mit Garantieschein) verwendet, welches aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und im Platintiegel bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wurde. PARKER gibt für eine Lösung, die 7·47896 g KCl auf 1000 g H_2O (in Luft gewogen) enthält, die spezifische Leitfähigkeit 0·0128524 an; für die verwendeten Konzentrationen, die um 0·008% bzw. 0·079% hiervon abwichen, wurde die Leitfähigkeit mit Hilfe des Wertes $\frac{d\Lambda}{dc} = -59{\cdot}2$, der für die betreffende Konzentration aus den vorliegenden Daten ermittelt wurde, umgerechnet. Die Zuleitungswiderstände sind in allen folgenden Angaben berücksichtigt.

Tabelle 1. Leitfähigkeitskapazität C_1.

Lösung Nr.	9	10
KCl	5·2088 g	5·0226 g
H_2O	696·27 g	671·03 g
$\varkappa$ (ber.)	0·0128556	0·0128622
Wasserleitfähigkeit	0·0000014	0·0000014
Widerstand	255·82	255·72
Kapazität	3·2891	3·2894

Vergleichsbasis.

Die unten angeführten Messungen nach der Kompensationsmethode sind auf die Elektrodenkombination C_1 als Vergleichsbasis bezogen. Zur Kontrolle wurde diese Kombination mit den Elektrodenpaaren C_2 und C_3 verglichen. Die Konstanz der hierbei erhaltenen Kapazitätsverhältnisse $\frac{C_2}{C_1}$ und $\frac{C_3}{C_1}$[1], die in den Tabellen 2 und 3 neben den an den Elektrodenpaaren C_1, C_2 und C_3 gemessenen Widerständen R_1, R_2 und R_3 angeführt sind, rechtfertigt die Annahme, dass die zugrundegelegte Vergleichsbasis in dem zur Messung gelangenden Bereich keiner Variation unterworfen ist, so dass also das gewählte Verfahren eine zweckmässige Prüfung der Kompensationsmethode darstellt.

[1]) In der Zeit zwischen den Messungen an Lösung 4 und Lösung 6 trat, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, aus unbekannten Gründen eine Erhöhung der Kapazität C_3 um 0·14% auf; die Unabhängigkeit des Verhältnisses $\frac{C_3}{C_1}$ von der Konzentration ist trotzdem deutlich ersichtlich.

Tabelle 2. Kontrolle der Vergleichsbasis.

Nr.	R_1	R_2	$\frac{C_2}{C_1}$	Abweichung vom Mittel in Prozent
1	253·96	234·48	0·92330	— 0·01
9	255·82	236·23	0·92342	0·00
12	266·75	246·29	0·92330	— 0·01
4	1191·3	1100·0	0·92336	0·00
3	2324·4	2146·2	0·92334	0·00
8	2341·8	2162·4	0·92340	0·00
11	2426·2	2240·2	0·92334	0·00
5	7356·7	6793·0	0·92338	0·00
2	7513·6	6936·9	0·92323	— 0·02
7	18003	16625	0·92346	+ 0·01
6	22253	20553	0·92360	+ 0·02
		Mittel	0·92338	

Tabelle 3. Kontrolle der Vergleichsbasis.

Nr.	R_1	R_3	$\frac{C_3}{C_1}$	Mittel
2	7513·6	1084·6	0·14435	
3	2324·4	335·53	0·14435	0·14434
4	1191·3	171·94	0·14433	
5	7356·7	1062·7	0·14445	
6	22253	3216·2	0·14453	
7	18003	2602·0	0·14453	0·14454
8	2341·8	338·50	0·14455	
11	2426·2	350·70	0·14455	

Beispiel einer Messung.

Als Beispiel einer Kompensationsmessung seien sämtliche Ablesungen des Kompensationswiderstands w_r bzw. w_h für die acht oben beschriebenen Schaltungsmodifikationen angeführt.

Tabelle 4. Lösung 8. Elektrodenkombination Γ_1; Hilfswiderstand $h = 2234{\cdot}8$ Ohm.

w_r	w_h	$\frac{w_r}{w_h}$	w_r	w_h	$\frac{w_r}{w_h}$
Frequenz 550.			Frequenz 1100.		
6016	6022	0·9990	6031·5	6036	0·9993
6015	6021	0·9990	6022	6026	0·9993
6019	6021·5	0·9996	6026	6030	0·9993
6019	6021	0·9997	6023·5	6027·5	0·9993
6022	6026·5	0·9993	6023·5	6031	0·9988
6020·5	6024	0·9994	6010	6017	0·9988
6014·5	6021·5	0·9988	6017·5	6032	0·9993
6014·5	6021·5	0·9988	6017	6031·5	0·9993
	Mittel	0·9992		Mittel	0·9992

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Lösung 8. Elektrodenkombination Γ_2; Hilfswiderstand $h = 249 \cdot 94$ Ohm.

w_r	w_h	$\frac{w_r}{w_h}$	w_r	w_h	$\frac{w_r}{w_h}$
Frequenz 550.			Frequenz 1100.		
5100	5173	0·9859	5177	5223·5	0·9910
5097	5170	0·9859	5165	5210	0·9913
5059	5147·5	0·9829	5021·5	5135·5	0·9780
5059	5147·5	0·9829	5019	5134·5	0·9777
5098·5	5175·5	0·9851	5150	5216	0·9873
5095·5	5172	0·9852	5135·5	5199·5	0·9876
5064	5152	0·9830	5048·5	5153	0·9798
5064	5152·5	0·9829	5049·5	5155·5	0·9795
		Mittel 0·9842			Mittel 0·9840

Aus diesen Daten ergeben sich die gesuchten Widerstände der Kaliumchloridlösung (unter Beachtung der geringen Frequenzabhängigkeit im zweiten Fall) zu $0{\cdot}9992 \cdot 2234{\cdot}8 = 2233{\cdot}1$ Ohm für die Kombination Γ_1 und zu $0{\cdot}9843 \cdot 249{\cdot}94 = 246{\cdot}01$ Ohm für Γ_2 (vgl. Tabelle 5 und 6). Der minimale Betrag der Frequenzabhängigkeit des Mittels aus den zum Teil weit auseinanderliegenden Werten für den Quotienten $\frac{w_r}{w_h}$ zeigt an, dass das angewendete Vertauschungsverfahren sehr beträchtliche Einflüsse der Kapazitäten gegen Erde zu eliminieren vermag.

Ergebnisse der Messungen.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Ergebnisse der Messungen nach der Kompensationsmethode wiedergegeben. Die erste Spalte enthält die Nummer, die zweite die Konzentration der Lösung, die dritte den Widerstand, der mit der Elektrodenkombination Γ_1 bzw. Γ_2 gefunden worden ist, die vierte den relativen Unterschied des gefundenen Widerstandswertes für die Frequenzen 550 und 1100, die fünfte das Kapazitätsverhältnis $\frac{\Gamma_1}{C_1}$ bzw. $\frac{\Gamma_2}{C_1}$ bezogen auf die Vergleichsbasis, die letzte dessen relative Abweichung vom Mittel. Die angegebenen Konzentrationen, die aus den gemessenen Widerständen mit Hilfe des oben angegebenen Wertes für die Kapazität C_1 auf Grund der für die Leitfähigkeit von Kaliumchloridlösungen vorliegenden Daten ermittelt wurden, sollen nur zur ungefähren Orientierung dienen.

Tabelle 5. Elektrodenkombination Γ_1.

Nr.	Konzentration Mol im Liter	Widerstand Ohm	Frequenz-abweichung in Prozent	$\frac{\Gamma_1}{C_1}$	Abweichung vom Mittel in Prozent
1	0·100	242·29	+ 0·01	0·95405	+ 0·01
12	0·095	254·45	+ 0·04	0·95392	0·00
4	0·020	1136·5	+ 0·02	0·95400	+ 0·01
3	0·0100	2217·5	+ 0·03	0·95402	+ 0·01
8	0·0099	2233·1	0·00	0·95358	— 0·03
5	0·0031	(7013·2)	— 0·12	(0·95330)	(— 0·06)
7	0·0012	(17149)	— 1·20	(0·95258)	(— 0·14)
6	0·0010	(21205)	— 0·78	(0·95290)	(— 0·11)
			Mittel	0·95391	

Tabelle 6. Elektrodenkombination Γ_2.

Nr.	Konzentration Mol im Liter	Widerstand Ohm	Frequenz-abweichung in Prozent	$\frac{\Gamma_2}{C_1}$	Abweichung vom Mittel in Prozent
4	0·020	125·08	— 0·07	0·10499	— 0·03
3	0·0100	244·16	0·00	0·10504	+ 0·02
8	0·0099	246·01	— 0·02	0·10505	+ 0·03
11	0·0095	254·84	+ 0·01	0·10504	+ 0·02
5	0·0031	772·53	— 0·08	0·10501	— 0·01
2	0·0030	788·99	0·00	0·10501	— 0·01
7	0·0012	1890·7	— 0·36	0·10502	0·00
6	0·0010	2336·9	— 0·57	0·10501	— 0·01
			Mittel	0·10502	

Schlussfolgerungen.

Aus den Angaben der Tabellen 5 und 6 geht hervor, dass das gefundene Kapazitätsverhältnis solange konstant ist, als die Werte für die beiden Frequenzen 550 und 1100 nicht erheblich voneinander abweichen. Auch die Art der Eliminierung von kapazitiven Einflüssen durch das früher geschilderte Kommutierungsverfahren wird durch den Erfolg gerechtfertigt. Ebenso bestätigt sich, dass geringere Abweichungen des abgelesenen Widerstands vom Gleichstromwiderstand proportional zum Quadrat der Frequenz gesetzt werden können, solange sich diese Abweichungen sowie die Widerstände selbst innerhalb mässiger Grenzen halten.

Bei den höchsten Widerständen der Tabelle 5 tritt, zugleich mit einer grossen Frequenzdiskrepanz, ein erheblicher Gang des Kapazitätsverhältnisses auf, der wohl auf einen Elektrodeneffekt zurückzuführen

ist. Es zeigt sich also auch hier, dass nicht nur bei konzentrierten, sondern auch bei sehr verdünnten Lösungen Elektrodeneffekte von bedeutendem Einfluss sein können. Eine nähere Untersuchung dieses Effekts ist nicht geplant, da zu erwarten ist, dass er durch Verwendung grösserer Kompensationselektroden ausserhalb des Bereichs der Stromlinien vermieden werden kann.

Aus den Tabellen geht hervor, dass die angestrebte Messgenauigkeit von 0·02% erreicht worden ist. Diese Grenze ist einerseits durch den Fehler, innerhalb dessen die zur Verfügung stehenden Präzisionswiderstände bestimmt sind, andererseits durch die Genauigkeit, mit welcher die Thermostatentemperatur eingehalten wurde (0·01° C) gegeben. Im Hinblick auf die Anwendungen wird diese Genauigkeit wohl als völlig ausreichend anzusehen sein.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann festgestellt werden, dass die Messung von mässig hohen Flüssigkeitswiderständen nach der Kompensationsmethode in einem beschränkten Bereich unter Beachtung gewisser Vorsichtsmassregeln durchführbar ist. Als Ersatz derBrückenmethode kommen solche Messungen im allgemeinen nicht in Betracht, da sie viel schwieriger auszuführen und empfindlicher gegen kapazitive Störungen sind. Wohl aber besteht die Möglichkeit, die Kompensationsmethode als Kontrolle zur Untersuchung der Variation der Leitfähigkeitskapazität heranzuziehen. In dieser Richtung soll die vorliegende Arbeit unter Verwendung der gewonnenen Erfahrungen und unter besonderer Anpassung der Methodik an das Problem weitergeführt werden. Da es bei geeigneter Anordnung der Elektroden möglich ist, die Beträge des Widerstands zwischen den Kompensationselektroden innerhalb mässiger Grenzen zu halten, ist die vorliegende Prüfung der Methode für die weitere Anwendung ausreichend.

Zusammenfassung.

1. Die vorliegenden Untersuchungen über Methodik der Leitfähigkeitsmessung werden angeführt, die von Parker gefundene Variation der Leitfähigkeitskapazität mit Konzentration und Natur des Elektrolyten besprochen.

2. Es wird eine Wechselstromkompensationsmethode angegeben, welche eine Untersuchung der Variation der Zellenkonstante ermöglichen soll. Die Fehlerquellen der Methode werden diskutiert.

3. Vergleichende Messungen durch Kompensation und nach der Brückenmethode in einem passend gewählten Konzentrationsbereich

zeigen die Anwendbarkeit der Methode und geben Hinweise auf die einzuhaltenden Bedingungen.

Der Verfasser nimmt gern die Gelegenheit wahr, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. Abel, dem Vorstande des Instituts, für sein freundliches Interesse und förderndes Entgegenkommen herzlich zu danken.

Der van 't Hoff-Stiftung ist der Verfasser für ein Stipendium, aus welchem ein Teil der Kosten bestritten wurde, zu grossem Dank verpflichtet.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Umkehrbare und nicht umkehrbare chemische Vorgänge an Grenzflächen.

Von

D. Deutsch.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 19. 7. 28.)

Es wurden Verschiebungen chemischer Gleichgewichte, die auf Grund des Gibbsschen Satzes an Grenzflächen zu erwarten waren, nachgewiesen. An Grenzflächen wässeriger Indicator- und Schwermetallfarbsalzlösungen gegen Luft und organische Flüssigkeiten wurde an dem Farbumschlag, den man bei mechanischer Vergrösserung der Grenzfläche bekommt, ein Rückgang der elektrolytischen Dissoziation nachgewiesen. An Grenzflächen benzolischer Farbstofflösungen mit Wasser oder Quarz wurde demgegenüber eine erhöhte Dissoziation bzw. eine Verschiebung eines Lactoid-Chinoid-Gleichgewichtes zugunsten der chinoiden Form im Verhältnis zum Lösungsinnern gefunden. An der Grenzfläche von Solen wird aus denselben Ursachen die Teilchenaggregation zumeist beschleunigt. Es wird der diametrale Gegensatz zwischen Adsorption aus Wasser an Gas und der Adsorption aus Gas an Wasser hervorgehoben.

I.

Die Grenzfläche zweier Phasen weist einen Überschuss an Energie auf, der sich nicht nur in physikalischen Erscheinungen (Oberflächenspannung, Benetzungswärme), sondern auch in chemischen Erscheinungen äussert. Über manche solche chemische Erscheinungen, insbesondere über die Phasengrenzen als Ort von umkehrbaren und nicht umkehrbaren Umwandlungen, soll hier versucht werden, auf Grund von Experimentaluntersuchungen zu berichten.

Als die einwandfreie theoretische Grundlage dieses ganzen Gebiets ist die klassische Arbeit J. W. Gibbs[1]) aus dem Jahre 1876 zu betrachten, in der er einen Satz aus dem I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik ableitete, der auf anderem Wege von J. J. Thomson[2]) abgeleitet und von E. Warburg[3]) und H. Freundlich[4]) interpretiert wurde. Dieser Satz besagt:

[1]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, herausgeg. von W. Ostwald, Leipzig 1892. S. 271 bis 277. [2]) J. J. Thomson, Applications of dynamics to physics and chemistry. London 1888. S. 191. [3]) E. Warburg, Wied. Ann. Phys. **41**, 14. 1890. [4]) F. Emslander und H. Freundlich, Z. physikal. Chem. **49**, 318. 1904.

$$\Gamma = - c \frac{d\sigma}{dp}. \tag{1}$$

Hier bedeutet Γ die Menge des gelösten Stoffes pro Flächeneinheit, die sich in der Nachbarschaft der Fläche mehr befindet, als wenn seine Konzentration bis zur Fläche unverändert wäre, c ist die Konzentration desselben Stoffes in der Lösung (oder im Gasraum) nach eingetretenem Gleichgewicht mit der Grenzfläche, $d\sigma$ ist die Erhöhung der Grenzflächenspannung, die bei Erhöhung des osmotischen Druckes des gelösten Stoffes (bzw. des Gasdruckes) um dp zustandekommt.

Diese Beziehung ist streng gültig für den Fall, dass man von der Verdichtung oder Verarmung des Lösungsmittels an der Phasengrenze absieht, eine Vernachlässigung, die qualitativ meistens nichts ändert und gegebenenfalls leicht mit in Rechnung gezogen werden kann.

Für den Fall einer idealen Lösung (oder dem idealen Gaszustand der einen Phase) ergibt sich die allgemeiner bekannte Beziehung:

$$A = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}; \tag{2}$$

hier ist A die Zahl der Mole, die pro Flächeneinheit in der Nachbarschaft der Grenzfläche mehr vorhanden sind als im homogenen Phaseninnern (Lösung oder Gas) von gleicher Grösse, c bedeutet hier auch die Konzentration im Innern bei eingetretenem Gleichgewicht, R ist eine Naturkonstante, T die absolute Temperatur, $d\sigma$ ist die Erhöhung der Grenzflächenspannung, die die Erhöhung der Konzentration mit dc begleitet.

Diese Beziehung wurde für den Fall von idealen Lösungen und bei Vernachlässigung der Konzentrationsänderung des Lösungsmittels thermodynamisch abgeleitet, sie ist daher unabhängig von jeder besonderen Vorstellung über die wirksamen Kräfte für jeden Fall anwendbar, wo man es mit Dichteschwankungen zwischen Phasengrenze und Phaseninnern zu tun hat.

Dies ausdrücklich zu betonen, scheint nicht überflüssig zu sein, da man durch die konsequente Durchprüfung dieser Gesetzmässigkeit zu mancherlei interessanten Erkenntnissen kommen kann.

Die besprochene Beziehung bestimmt die Flächendichte eines Stoffes unabhängig vom Wege, auf dem der Stoff an die Phasengrenze kommt. Es kann der Stoff im Innern der einen Phase gelöst sein, dann wird seine Konzentration an der Grenze dieser Phase mit einer andern um so mehr erhöht — Adsorption —, je mehr er die

Grenzflächenspannung dieser Phasengrenze im Verhältnis zu seinem osmotischen Druck in der Lösung erniedrigt, und umgekehrt wird ein gelöster Stoff an einer Phasengrenze eine um so kleinere Konzentration haben, je mehr er die betreffende Grenzflächenspannung im Verhältnis zu seinem osmotischen Drucke in der Lösung erhöht. Die Beziehung ist auch in dem Falle gültig, wenn der gelöste Stoff nicht auf dem eben erwähnten Umwege in die Grenzfläche gelangt, sondern direkt durch „*Auflösen in der Grenzfläche*“[1]). Endlich ist die Beziehung auch bestimmend für den Fall, dass der Stoff an der Grenzfläche durch einen *Umwandlungsvorgang entsteht*.

Sind mehrere Stoffe in einer Phase gelöst, dann werden diese ihrem verschiedenem Einfluss auf die Grenzflächenspannung entsprechend verschieden stark adsorbiert. Stehen die Stoffe miteinander im chemischen Gleichgewicht, so *verschiebt sich das chemische Gleichgewicht* diesem Prinzip entsprechend *an der Grenzfläche*. Ob es sich aber dabei tatsächlich um eine Adsorption von capillaraktiveren Stoffen und negative Adsorption von oberflächenspannungserhöhenden Stoffen handelt, oder aber um Neubildung der capillaraktiveren Form zuungunsten der andern an der Grenzfläche selbst, ist nach dem oben Gesagten gleich möglich, da jeder Weg der Einstellung des Gleichgewichts durch das Gibbssche Prinzip frei ist.

Diesen Einfluss der Grenzflächenspannung auf die stoffliche Zusammensetzung der in der Grenzfläche befindlichen Stoffe, hatte schon J. J. Thomson[2]) (1888) klar ausgesprochen, indem er schreibt: „. . . *the conditions for equilibrium will be altered by the surface tension* . . .“ „*If the surface tension increases as the chemical action goes on the capillarity will tend to stop the action, while if the surface tension diminishes as the action goes on, the capillarity tend to increase the action.*“

An Versuchen, Effekte dieser Art nachzuweisen, ihre Richtung zu erkennen, hat es seit Thomson nicht gefehlt. Er selbst glaubte den experimentellen Nachweis gebracht zu haben[3]); seine Versuche kann man jedoch ebensowenig als beweis-

[1]) Dass die Grenzfläche einer Flüssigkeit eine grössere Lösungsfähigkeit haben kann als ihre Masse, erwähnt zuerst St. Meunier, dann Spring und Röntgen. In letzter Zeit wies Volmer nach, dass es sich hierbei um eine *primäre Auflösung* in der Grenzfläche handelt. — St. Meunier, C. r. **63**, 265. 1866. W. Spring, Z. physikal. Chem. **4**, 658. 1889. W. C. Röntgen, Wied. Ann. Phys. **41**, 324. 1890. M. Volmer, Z. physikal. Chem. **115**, 253. 1925. [2]) J. J. Thomson, Applications of dynamics. London 1888. S. 234. [3]) J. J. Thomson and J. Monckman, Proc. of Cambridge Philos. Soc. **6**, 264. 1889.

bringend betrachten, wie die von LIVEING[1]), LIEBREICH[2]) und vielen anderen. Als erster, der einen einwandfreien Fall dieser Art beschrieb, kann wohl METCALF[3]) betrachtet werden; seine Beispiele beschränken sich aber auch auf irreversible Flockungsvorgänge, auf die wir noch zurückkommen werden. Viele Versuche an Kohleoberflächen scheinen in diesem Sinne zu sprechen, so vor allem die von FREUNDLICH und LOSEV[4]). Die undefinierbare Beschaffenheit der Kohle verhinderte aber die klare Erkenntnis der Verhältnisse, insbesondere war es die sogenannte Austauschadsorption, die man nie ausschliessen konnte.

Es war somit ein bedeutender Fortschritt, als es in letzter Zeit MILLER und BARTELL[5]) gelang, an aschenfreier Kohle eine „hydrolytische Adsorption" nachzuweisen; sie konnten nämlich zeigen, dass bei Adsorption von Chlorhydraten basischer Farbstoffe die Lösung, mit der die Kohle im Adsorptionsgleichgewicht stand, sauer wurde, wenn die Lösung genügend konzentriert war, um die Kohlenoberfläche zu sättigen. Bei Natriumsalzen saurer Farbstoffe wurde bei ähnlichen Bedingungen Alkali freigesetzt. Bei Adsorption anorganischer Salze durch Kohle wurde die Lösung alkalischer, während die entsprechende Säure an der Kohle nachweisbar adsorbiert wurde.

Diese Versuche erbrachten den lang gesuchten Nachweis der hydrolytischen Adsorption, sie sagen aber nichts aus über den Zustand des adsorbierten Stoffes, und es konnten noch manche Umstände wegen ihrer Verwickeltheit nicht klar überschaut werden. Unter anderen scheint hier die Elektropolarität der Kohle eine bemerkenswerte Rolle zu spielen, wie dies z. B. aus Versuchen von FRUMKIN[6]) hervorgeht, in denen aus Lösungen von Na_2SO_4 und $NaCl$ an Platinmohr und an Kohle, die Spuren von Platin enthielt, je nach deren elektrischem Verhalten, das man durch Behandlung mit Wasserstoff oder Sauerstoff beeinflussen konnte, Base oder Säure im Überschuss adsorbiert wurde.

Aus einem indirekten Versuch konnten MILLER und BANDEMER[7]) auch auf den Zustand der adsorbierten Säure an der Grenzfläche schliessen. Sie fanden, dass an der Kohleoberfläche die adsorbierte Säure auf die Zuckerinversion katalytisch unwirksam war; da diese aber durch Wasserstoffionen katalysiert wird, spricht dieser Versuch für den undissoziierten Zustand der Säure.

II.

Mit Hilfe einer anderen Versuchsanordnung konnten wir[8]) nun vor einiger Zeit am Farbenumschlag von Indicatoren — der ihrem

[1]) G. D. LIVEING, Proc. of Cambridge Philos. Soc. **6**, 66. 1889. [2]) O. LIEBREICH, Naturwiss. Rundschau **1**, 401. [3]) W. V. METCALF, Z. physikal. Chem. **52**, 1. 1905. [4]) H. FREUNDLICH und G. LOSEV, Z. physikal. Chem. **59**, 300. 1907. [5]) F. E. BARTELL and E. J. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1866. 1922. **45**, 1106. 1923. E. J. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1150. 1924. **47**, 1270. 1925. Colloid Symposium Monograf **5**, 55. 1928. I. M. KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 549. 1927. E. J. MILLER and BANDEMER, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1886. 1927. [6]) A. FRUMKIN und A. DONDE, Ber. **60**, 1816. 1927. [7]) E. J. MILLER and BANDEMER, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1886. 1927. [8]) D. DEUTSCH, Ber. **60**, 1036. 1927. I. M. KOLTHOFF, Kolloid-Ztschr. **43**, 51. 1927. D. DEUTSCH, Kolloid-Ztschr. **43**, 52. 1927.

veränderten Hydrolysegrade entsprach — die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts an indifferenten Grenzflächen unmittelbar nachweisen. Ausgedehntere gleichartige Untersuchungen erlaubten uns, in dieses Problem auch weiteren Einblick zu nehmen, deren Ergebnisse im folgenden beschrieben werden sollen.

Unsere Versuche stellten wir vorwiegend an mehrphasigen Systemen an, in denen die Menge der Phasen während der Versuche unverändert blieb, die Grösse der Phasengrenze aber verändert werden konnte. Wir achteten dabei auf das Verhalten von Stoffen, die in der einen Phase gelöst waren.

Als solches System ist z. B. unser erster Versuch zu betrachten, in dem wir auf eine verdünnte wässerige Lösung von Thymolsulfonphthalein, die noch HCl in $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ norm. Konzentration enthielt und dementsprechend die gelbe Farbe des Indicators in der Nähe seines zweiten Umschlagspunktes (etwa p_H 2·8) zeigte, die gleiche Menge einer mit Wasser unmischbaren indifferenten Flüssigkeit, wie Benzol oder Pentan, schichteten. Beim kräftigen Durchschütteln der Flüssigkeiten in einem geschlossenen Glasgefäss schlug die Farbe des nunmehr milchig getrübten Systems in eine lebhaft rotviolette Farbe um, die bei kräftigerem Schütteln zunahm. Hörte man mit dem Schütteln auf, so verschwand die rotviolette Farbe mit zunehmender Entmischung der beiden Phasen, und bei vollendeter Trennung zeigte das Wasser wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe, und das Benzol war farblos wie vorher.

Die beim Durchschütteln entstehenden zahlreichen, durch die Intensität des Schüttelns beliebig zu variierenden Grenzflächen sind es, an denen der Indicator den Farbumschlag zeigt. Dieser Farbumschlag, der allein durch das Eintreten des Indicatormoleküls in die Grenzschicht des Wassers zustande kam, ist derselbe, wie man ihn auch in wässeriger Lösung von Thymolsulfonphthalein bekommt, wenn man die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung durch Säurezusatz von etwa p_H 2·8 auf p_H 1·5 vergrössert. Die Farbenänderung in unserem Versuche beruht aber nicht auf einer Anreicherung von Salzsäure an den entstehenden Grenzflächen, da wir bei Anwendung eines anderen Indciators, Methylviolett, beim Schütteln seiner Lösung, die gleichfalls mit Salzsäure angesäuert wurde, mit Benzol oder Pentan einen Farbumschlag von grün in blau bekamen, der mit dem Verschwinden der feinen Verteilung des Wasser-Benzolsystems gleichfalls verschwand. Diese Farbenänderung bekommt man

aber in Lösung bei **Abnahme** der Wasserstoffionenkonzentration, man müsste also in diesem Falle eine Verarmung der Grenzfläche an Salzsäure annehmen. — Thymolsulfonphthalein ist eine **Farbsäure**, sie zeigte eine scheinbare Säuerung der Grenzfläche, dagegen zeigte die **Farbstoffbase** Methylviolett eine scheinbare Alkalisierung der Grenzfläche an. Alle Indicatoren, deren verdünnte wässerige Lösungen beim Schütteln mit einer unmischbaren Flüssigkeit Farbenänderungen zeigten, konnten nach der Richtung der Farbenänderung beim Emulgieren des Systems in zwei Gruppen geteilt werden, dabei verhielten sich die Farbsäuren alle wie Thymolsulfonphthalein, die Farbbasen aber wie Methylviolett. In der folgenden Zusammenstellung sind die Farbenänderungen angegeben, die man bekommt, wenn man die verdünnten wässerigen Lösungen von Indicatoren, deren p_H in der Nähe ihres Umschlagspunktes gelegen ist, mit Pentan überschichtet und schüttelt.

Tabelle 1.

Name des Indicators	Zusammenstellung der Lösung	Farbe in der Lösung	Farbe an der Grenzfläche	Der Farbumschlag entspricht näherungsweise einer scheinbaren Änderung der Reaktion
Guineagrün *b*[1]	etwa 1·0 norm. *HCl*	gelb	blaugrün	von p_H 0·0 auf p_H 0·6
Malachitgrün *b*	„ 0·4 norm. *HCl*	gelb	blaugrün	„ p_H 0·5 „ p_H 1·5
Brillantgrün *b*	„ 0·25 norm. *HCl*	gelb	grünblau	„ p_H 0·7 „ p_H 2·0
Methylviolett *b*	„ 0·1 norm. *HCl*	grün	blau	„ p_H 1·0 „ p_H 2·0
Thymolsulfonphthalein *s*[2]	„ 0·016 norm. *HCl*	gelb	rotviolett	„ p_H 2·8 „ p_H 1·6
Tropäolin 00 *s*	„ 0·016 norm. *HCl*	gelborange	rot	„ p_H 2·8 „ p_H 1·8
Bromthymolblau *s*	Gemisch von dest. und Leitungswasser	blau	gelb	„ p_H 7·4 „ p_H 6·2

Die Farbenänderungen der Indicatoren erklärte OSTWALD mit der Veränderung ihres Dissoziationszustandes durch Hydrolyse, unter Annahme einer verschiedenen Farbe von Ionen und undissoziierten Molekülen. HANTZSCH[3]) nimmt an, dass die Ionen aus der Dissoziation einer anderen Molekülart stammen als die undissoziierten Moleküle, und dass der Farbwechsel als Folge dieser Konstitutionsänderung aufzufassen ist; aber auch nach dieser Auffassung besteht ein Zu-

[1]) *b* nach dem Namen bedeutet Indicatorbase. [2]) *s* nach dem Namen bedeutet Indicatorsäure. [3]) A. HANTZSCH und G. OSSWALD, Ber. **33**, 278. 1900.

sammenhang zwischen Farbe und Dissoziationsgrad, da das Gleichgewicht der verschieden gefärbten Konstitutionsisomeren mit dem Dissoziationsgleichgewicht verknüpft ist. In vielen Fällen ist aber eine Konstitutionsänderung beim Farbwechsel nicht nachgewiesen, also muss man zur Zeit mit THIEL annehmen, dass auch geringfügige Änderungen, die die Dissoziation begleiten, einen Farbenumschlag hervorrufen können[1]). In solchen Fällen kann man die Farbenänderungen mit keiner bekannten chemischen Umwandlung in Zusammenhang bringen und wird den Begriff der Deformation nach FAJANS[2]) als Ursache der Farbenänderung betrachten können.

Die Konstitutionsformeln der von uns untersuchten Indicatoren sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Guinegarünbase
$NaSO_3.C_6H_4.CH_2.(C_6H_5).N.C_6H_4 \diagdown C = \langle \rangle = N(C_2H_5).(CH_2.C_6H_4.SO_3Na).OH$
$C_6H_5 \diagup$

Malachitgrünbase $(CH_3)_2.N.C_6H_4 \diagdown C = \langle \rangle = N(CH_3)_2.OH$
$C_6H_5 \diagup$

Brillantgrünbase $(C_2H_5)_2.N.C_6H_4 \diagdown C = \langle \rangle = N(C_2H_5)_2.OH$
$C_6H_5 \diagup$

Methylviolettbase $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C = \langle \rangle = N(CH_3)_2.OH$

Thymolsulfonphthalein (Strukturformel: HO, C_3H_7, CH_3; C; C_3H_7, $=O$, CH_3; $SO_2.OH$)

Bromthymolblau = Dibromthymolsulfonphthalein

Tropäolin 00 (Strukturformel: $C_6H_5-\overset{H}{N}-C_6H_4-N=N-C_6H_4-SO_3Na$).

Man kann von Fall zu Fall bei Beachtung des Verhaltens der Indicatoren auf p_H-Änderungen nachweisen, dass es sich bei der Farbenänderung, die wir an der Grenzfläche beobachten können, um eine Verminderung des Dissoziationsgrades des Indicatormoleküls handelt. Wir wollen dies am Beispiel eines von RÖTGER[3]) eingehend studierten Indicatormoleküls, Malachitgrün, tun.

[1]) E. VOGT, Z. physikal. Chem. **132**, 101. 1928. [2]) K. FAJANS, Naturwiss. 11, 165. 1923. [3]) RÖTGER, Diss. Berlin 1924.

Malachitgrün hat bei dem p_H der von uns verwandten Lösungen die folgenden Modifikationen:

$(CH_3)_2N$ OH C $N(CH_3)_2$

I. farblos

$(CH_3)_2N$ C $=N^+(CH_3)_2$

II. blau

H^+ $(CH_3)_2N$ C $=N^+(CH_3)_2$

III. orange-gelb

$(CH_3)_2N$ OH C H^+ $-N(CH_3)_2$

IIa. farblos

H^+ $(CH_3)_2N$ OH C H^+ $N(CH_3)_2$

IIIa. farblos

Es handelt sich in unserem Falle sicherlich um keine Carbinol-Chinoidumwandlung, da die Carbinolformen I, IIa und IIIa farblos sind, ausserdem erfolgt der Farbumschlag beim Durchschütteln momentan, während die Carbinol-Chinoidumwandlung eine langsam verlaufende Reaktion ist. Es ist also die in der Tabelle 1 angegebene Farbenänderung als eine teilweise Umwandlung des doppelt positiv geladenen Kations der Form III, zum einfach geladenen Kation der Form II aufzufassen. Das entstehende Blaugrün ist eine Mischfarbe von Orange-gelb und Blau.

Wenn wir nun dieses Verhalten verstehen wollen, müssen wir bedenken, dass die Dissoziation einer Farbbase nach der Gleichung

$$\frac{[B^+]\cdot[OH^-]}{[BOH]} = K_{BOH}$$

sich vollzieht, wo

$[B^+]$ die Konzentration der Farbkationen,
$[OH^-]$ „ „ „ Hydroxylionen,
$[BOH]$ „ „ „ Farbbase und
K_{BOH} ihre Dissoziationskonstante bedeutet.

Da aber für die Farbsäure HA eine ähnliche Gleichung:

$$\frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[AH]} = K_{AH}$$

gültig ist, mit entsprechender Bedeutung der Zeichen, folgt, dass man in der etwaigen Änderung der $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$ nicht die Ursache des Dissoziationsrückganges suchen kann, da doch sowohl bei Farbbasen wie bei Farbsäuren $\frac{[B^+]}{[BOH]}$ bzw. $\frac{[A^-]}{[AH]}$ an der Grenze kleiner gefunden wird. Folglich muss man die Erscheinung als einen Beweis dafür ansehen, dass die Dissoziationskonstante der untersuchten Indicatoren an der Grenzfläche kleiner ist als im Innern der Lösung.

Dieselben Farbenänderungen bekommt man auch, wenn man die Indicatorlösungen statt mit Benzol oder Pentan mit anderen indifferenten Flüssigkeiten, die mit Wasser unmischbar sind und den Indicator nicht lösen, überschichtet, so z. B. mit Toluol, Paraffinöl, Hexan, Pentan, Petroläther. Die Phase, die als Träger der Grenzflächen dient, kann auch gasförmig sein, so bekommt man z. B. die beschriebene Farbänderung mit Thymolsulfonphthalein auch dann, wenn man die gelbe Lösung von p_H 2·8 mit Luft tüchtig durchschüttelt; es färbt sich in diesem Falle der Schaum rotviolett. Hier sehen wir die veränderte Dissoziation an der Grenze Wasser-Luft. Denselben Effekt bekommt man auch, wenn man in evakuierten Reagensgläsern arbeitet, der Schaum der gelben Thymolsulfonphthaleinlösung ist auch dann rotviolett; hier sehen wir das Verhalten der Grenzfläche Wasser-Wasserdampf.

An allen diesen Grenzflächen ist die elektrolytische Dissoziation kleiner als im Wasser; das entspricht dem Umstande, dass die undissoziierten Moleküle die Grenzflächenspannung des Wassers gegen die

genannten Phasen stärker erniedrigen als die Kationen und Anionen der Indicatoren[1]).

Dass die undissoziierte Form der Indicatoren tatsächlich stark adsorbierbar ist, geht schon aus dem Umstand hervor, dass man nach kräftigem Durchschütteln von Benzol mit einer Indicatorlösung, nach dem Entmischen der beiden Phasen noch eine Zeitlang einen Ring mit der Farbe der undissoziierten Indicatorform an der Grenze Wasser-Benzol wahrnehmen kann, der sich dann wieder im Wasser verteilt. Das entspricht dem sogenannten Adsorptionsrückgang bei Verkleinerung der Grenzflächen.

Benutzt man sehr konzentrierte Indicatorlösungen, so sieht man bei manchen Indicatoren z. B. Thymolsulfonphthalein, insbesondere mit Benzol als zweiter Phase, dass sich ein Teil des Indicators mit derselben Farbe im Benzol löst, die er auch an der Grenzfläche annimmt. Diese Erscheinung ist insofern eine Nebenerscheinung, als sie nicht zum Zustandekommen des Effektes notwendig ist, im Gegenteil diesen stört, denn man bekommt den Farbumschlag beim Schütteln noch schöner bei Anwendung solcher indifferenter Flüssigkeiten als zweite Phasen, in denen der Indicator praktisch vollkommen unlöslich ist, wie z. B. Pentan oder Hexan. Ebensowenig ist auch bei Luft oder Wasserdampf als zweiter Phase anzunehmen, dass in diese der Indicator übergeht. Es weist aber diese Erscheinung auf einen Weg hin, auf dem wir unsere formalistische Beschreibungsweise verlassen und vielleicht zu bestimmteren Anschauungen über das behandelte Gebiet gelangen können.

Der Indicator Thymolsulfonphthalein nimmt an der Grenzfläche von Benzol eine ähnliche rotviolette Farbe an, wie er auch sie in Benzol annimmt, wenn seine Konzentration in der wässerigen Phase genügend gross ist, um sich in Benzol in sichtbarer Konzentration zu verteilen. Die Farbe des Indicators in Benzol weist auf den undissoziierten Zustand hin, den man als Folge der kleinen Dielektrizitätskonstante des Benzols betrachten kann[2]). Die anderen Stoffe, an deren Grenze der Indicator auch die Farbe des nichtdissoziierten Moleküls angenommen hat, haben auch kleine Dielektrizitätskonstanten. Man kann wohl annehmen, dass sich die Indicatoren in diesen Stoffen auch in ihrer undissoziierten Form lösen würden, wenn sie überhaupt

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie. 3. Aufl. 1922. S. 83 und 100. W. Windisch und Ph. Osswald, Z. physikal. Chem. **99**, 172. 1921. [2]) J. Holló und D. Deutsch, Biochem. Ztschr. **173**, 298. 1926.

in wahrnehmbaren Konzentrationen in diesen löslich wären. Man könnte sich daher die Vorstellung machen, dass *Stoffe, die in einem Lösungsmittel löslich, in einer angrenzenden zweiten Phase aber praktisch unlöslich sind, an der Grenze dieser Phase in ähnlicher Form* vorhanden sind, die sie *in der Phase annehmen würden*, wenn sie in ihr praktisch löslich wären.

Mit anderen Worten besagt diese Vorstellung, dass die Grenzfläche zweier Phasen gewissermassen ähnliche Eigenschaften aufweist, wie das Innere dieser Phasen; in vielen Fällen erlaubt aber die grössere Aufnahmefähigkeit der Grenzfläche manchen Stoffen gegenüber, dass sich diese Eigenschaften an der Grenzfläche in viel höherem Grade bemerkbar machen als in der Phase selbst. Man hat also z. B. im Schaume der wässerigen Lösung von Thymolsulfonphthalein den Indicator in einem Zustand, den er im Gaszustand haben würde. Die Moleküle der Grenzschicht üben ihren Einfluss auf die aus der anderen Phase an die Grenzfläche adsorbierten Moleküle aus. Da man die Fähigkeit der Lösungsmittel, auf den Dissoziationsgrad gelöster Stoffe in bestimmter Weise einzuwirken, mit ihren Dielektrizitätskonstanten (D.K.) charakterisieren kann, scheint es uns empfehlenswert, die Ausdrucksweise zu benutzen, dass sich die *Grenzfläche einer wässerigen Lösung und einer Phase mit kleiner* D.K. *ebenfalls wie eine Phase mit kleiner* D.K. verhält.

III.

Als weiteres Versuchsobjekt zum Studium dieser Eigenschaften der Grenzflächen, boten sich Schwermetallsalze mancher Farbstoffe. Fajans[1]) hat nämlich gefunden, dass z. B. *Silbereosinat*, das in verdünnter wässeriger Lösung gelbrosa ist, an Silberhalogenid-Niederschlägen in Gegenwart von überschüssigen Silberionen mit roter Farbe adsorbiert wird. Er erklärte diese Erscheinung mit der Deformation des Eosinmoleküls durch die *Ag*-Ionen.

Es schien möglich, dass sich diese Erscheinung mit den von uns beschriebenen als wesensgleich erkennen liess und sich nur durch die Elektropolarität der adsorbierenden Grenzflächen von diesen unterschied. — Ein Versuch, den wir mit Herrn Prof. Fajans zusammen

[1]) K. Fajans und O. Hassel, Z. Elektrochem. **29**, 495. 1923. K. Fajans und H. Wolff, Z. anorgan. Chem. **137**, 221. 1924. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem. **71**, 235. 1927. R. Burstein, Z. anorgan. Chem. **164**, 219. 1927. **168**, 325. 1928.

in München anstellten, bestätigt diese Annahme[1]). Schüttelten wir nämlich eine 0·01 %ige wässerige Lösung von Natriumeosinat, der wir in $^1/_{100}$ norm. Konzentration $AgNO_3$ zugesetzt hatten, und die eine gelbrosa Farbe mit grüner Fluorescenz zeigte, mit etwas Hexan, Pentan oder Benzol, so bildete sich an den Grenzflächen ein lilaroter Niederschlag. Derselbe Versuch gelingt auch mit anderen Stoffen, so z. B. sehr schön mit einer Eosinlösung, die 0·01 % Natriumeosinat und 0·1 % $CuSO_4$ enthielt. Auch mit Luft geschüttelt bekommt man hier einen roten Niederschlag.

Diese Erscheinung könnte man so deuten, dass Schwermetallsalze der Farbstoffe in verdünnter wässeriger Lösung dissoziiert sind und daher die Farbe der Ionen zeigen; an der Grenzfläche von Hexan, Luft usw. aber wird die elektrolytische Dissoziation dieser Salze vermindert. Die undissoziierten Moleküle der Schwermetallfarbsalze sind aber schwer löslich und haben dieselbe Farbe, wie wir sie an der Grenzfläche von Hexan usw. bekommen. Wir können daher sagen, dass auch in diesem Falle die elektrolytische Dissoziation an der Grenzfläche einer wässerigen Lösung und einer Phase mit kleiner D.K. verringert ist. Ob dann das Unlöslich-werden der Farbstoffe und die Farbenänderung beim Rückgang der Dissoziation als eine Deformation des Farbmoleküls durch das nahegetretene Schwermetallatom aufgefasst oder vielleicht als eine Pseudosalzbildung im Sinne von Hantzsch[2]) betrachtet werden soll, lässt sich mit unserer Versuchsanordnung nicht entscheiden.

IV.

Bei Farbsäuren, Farbbasen sowie Schwermetallfarbsalzen, bei denen die undissoziierten Moleküle eine bedeutend grössere oberflächenspannungserniedrigende Wirkung haben als ihre Ionen, konnten wir somit eine verringerte elektrolytische Dissoziation ihrer Lösungen an der Grenze mit organischen Flüssigkeiten und Gasen nachweisen. Wie die Verhältnisse bei Stoffen sind, bei denen die Oberflächenaktivität der undissoziierten Moleküle und Ionen weniger verschieden ist, haben wir nicht untersucht. Doch glauben wir im allgemeinen sagen zu können, dass das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation an der Grenzfläche einer wässerigen Lösung zugunsten der undissoziierten Moleküle verschoben ist.

[1]) Ich möchte Herrn Prof. Fajans auch an dieser Stelle für sein Interesse an dieser Arbeit Dank sagen. [2]) A. Hantzsch, Ber. 54, 1261. 1921.

Dieser Schluss steht scheinbar im Widerspruch mit einem von POLANYI[1]) theoretisch abgeleiteten Prinzip, nach dem Gase an der Kohleoberfläche stärker dissoziiert sein müssen als im Innern des Gases. POLANYI kam zu diesem Schluss, da er gefunden hat, dass die Adsorptionspotentiale von gasförmigen Molekeln an Kohle stets kleiner sind als die Summe der Adsorptionspotentiale der sie aufbauenden Atome und Atomgruppen; die Adsorptionspotentiale wurden zum Teil aus Adsorptionsmessungen berechnet, zum Teil auf Grund einer gefundenen Gesetzmässigkeit als proportional der Quadratwurzel ihrer VAN DER WAALSschen Attraktionskonstanten angenommen[2]). In der Adsorptionsschicht muss sich aber das Gleichgewicht zugunsten der Stoffe mit höherem Adsorptionspotential verschieben, folglich wird an der Oberfläche der Kohle jede Art der Dissoziation von Gasen grösser sein. Dies ist so zu verstehen, dass die „Attraktionskräfte", die z. B. bei Bildung von Molekülaggregaten, bei der Hydratation und Adsorption wirksam sind, sich bei ihrer Wirkung gegenseitig teilweise absättigen. Folglich ist die Summe der Attraktionskräfte, die bei Aggregaten als frei herausragend angenommen werden kann, kleiner als die Summe der Attraktionskräfte der am Aggregat beteiligten Moleküle, Atome oder Ionen im freien Zustande.

Diese theoretische Betrachtung bezieht sich aber auf Gase, die an Kohle adsorbiert sind. An dieser Grenze sind es die aus der Kohle herausragenden Attraktionskräfte, die die weniger abgesättigten Dissoziationsprodukte mehr anziehen als die schon innerlich abgesättigten assoziierten Moleküle. Dieser Fall ist auch zu erwarten, wenn ein Gas z. B. an Wasser adsorbiert wäre; hier würden ebenfalls ähnliche Kräfte, die auch im Wasser die Dissoziation ermöglichen, die Dissoziation begünstigen.

Nun haben wir aber in den von uns untersuchten Fällen Verhältnisse ganz anderer Art, als sie bei POLANYIS Betrachtungen vorkommen. Bei uns handelt es sich um den Zustand eines in Wasser gelösten Stoffes an der Grenze eines Gases oder einer organischen Flüssigkeit. Betrachten wir vorerst die Grenze einer wässerigen Lösung (z. B. Thymolsulfonphthalein) mit ihrem Dampf. Hier hat man es an der Grenze eigentlich mit dem Fehlen von Anziehungs-

[1]) M. POLANYI, Z. Elektrochem. **26**, 161. 1920. **27**, 142. 1921. Siehe auch J. J. THOMSON, Applications of Dynamics. S. 203. [2]) L. BERÉNYI, Diss. Frankfurt a. M. 1921.

kräften an das adsorbierende Gas zu tun, während der gelöste Stoff an das Wasser mit Anziehungskräften gebunden ist. Demgegenüber fehlen die Kräfte im Falle von POLANYI im Innern des Gases und werden von der Grenze des Adsorbens ausgeübt. Die Ionen mit freien Kräften werden daher durch das Wasser stärker zurückgehalten als die mehr abgesättigten Moleküle und Aggregate, und so wird sich das Gleichgewicht in unserem Falle auch aus den von POLANYI angeführten Gründen in Richtung eines Dissoziationsrückganges verschieben.

Wir haben hier zwei sich diametral gegenüberstehende Grenzfälle betrachtet, die Adsorption aus dem Gaszustand an die Oberfläche eines Adsorbens mit hoher D.K. (Wasser) und die Adsorption aus wässeriger Lösung an ein Gas. Es gibt aber viele Stoffe, deren Eigenschaften zwischen denen vom Wasser und Gas stehen. Diese werden sich Wasser gegenüber ähnlich wie Gase verhalten. In unseren Versuchen sind die organischen Flüssigkeiten stets als den Gasen ähnlich zu betrachten, es gibt auch kaum einen Unterschied zwischen der Farbänderung von Indicatoren an der Grenzfläche Wasser-Luft (Schaum) und z. B. an der Grenze Wasser-Hexan. Gasen gegenüber werden sie sich ähnlich wie Wasser verhalten[1]) (Kohle im Falle von POLANYI). Bei diesem Verhalten sind Stoffe mit kleiner D.K. stets ähnlicher den Gasen als die mit höherer D.K., gleichgültig ob sie fest oder flüssig sind. Hat man es mit der Grenze zweier Phasen zu tun, die einander ähnlicher sind (hauptsächlich in bezug auf ihre D.K.) als Wasser und Gas, dann werden die Verhältnisse unklarer und entfernen sich um so mehr von den von uns besprochenen Grenzfällen, je ähnlicher die beiden Phasen sind.

V.

Die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes bei der Adsorption aus dem Gaszustand oder aus einem Lösungsmittel mit kleiner D.K. an Wasser, wurde bisher experimentell noch nicht geprüft. Wir kommen jetzt dazu zu zeigen, dass sich das Gleichgewicht in diesem

[1]) H. FREUNDLICH wies als erster auf das ähnliche Verhalten der Oberfläche Wasser-Luft und der Grenzfläche wässeriger Lösungen mit den verschiedenartigsten Stoffen hin. Dieses ähnliche Verhalten — das in der Literatur allzuoft mit einer Identität verwechselt wurde — steht in gar keinem Widerspruch mit den obigen Auseinandersetzungen und mit den Experimentalbefunden dieser Arbeit. H. FREUNDLICH, Z. physikal. Chem. 57, 385. 1907.

Falle tatsächlich zugunsten der weniger gesättigten, elektrisch stärker geladenen, wasserlöslicheren Form verschiebt.

Der Farbstoff *Rhodamin O* löst sich als basisches Chlorhydrat in Wasser mit *roter* Farbe; aus der wässerigen Lösung lässt sich ein Teil des Farbstoffes mit Benzol ausschütteln, das Benzol löst dabei den Farbstoff *in farbloser Form*. Aus saurer Lösung geht viel weniger Farbstoff ins Benzol über, bei alkalischer Reaktion ist die Verteilung dagegen zugunsten des Benzols verschoben.

Überschichtet man nun Wasser mit einer farblosen benzolischen Lösung des Farbstoffes, die man soweit verdünnt hat, dass das Wasser nach eingetretenem Gleichgewicht farblos erscheint und schüttelt dieses System kräftig durch, dann färbt sich die Emulsion intensiv *rot*, um nach der Entmischung der beiden Phasen wieder *farblos* zu werden. Es sind wiederum die Grenzflächen, an denen der Farbumschlag zustande kommt, der eben wegen der ursprünglichen Farblosigkeit eine noch augenfälligere Erscheinung ist, als die im vorigen Abschnitt beschriebenen Farbeffekte.

Die Base von Rhodamin *O* — die wir uns aus dem Salz hergestellt, zu Kontrollversuchen aber auch von der Firma G. Grübler, Leipzig bezogen haben — löst sich in Benzol bedeutend besser als das Salz, ihre Wasserlöslichkeit ist dagegen viel kleiner. In benzolischer Lösung ist die Base farblos, in wässeriger Lösung rot. Bei nicht zu konzentrierten Lösungen der Farbstoffbase verteilt sich diese zwischen Wasser und Benzol so, dass das Wasser farblos ist, wenn das Benzol die farblose Form in so grosser Konzentration enthält, dass diese in Wasser gelöst, dieses intensiv rot färben würde. Ein System solcher Art hat man z. B. vor sich, wenn man eine 0·01 %ige benzolische Lösung der Rhodamin *O*-Base zu der gleichen Menge Wasser gibt. Schüttelt man dieses System durch, dann bekommt man für die Dauer des Schüttelns einen prächtigen Farbumschlag von farblos in rot, und nach dem Entmischen erscheinen beide Phasen farblos wie vorher. Diese Versuche lassen sich auch beliebig oft wiederholen.

In diesem Versuch haben wir einen Fall vor uns, aus dem wir, ohne besondere Vorstellungen über die dabei vor sich gehenden stofflichen Änderungen zu haben, wichtige Folgerungen ziehen können. Wir sehen, dass aus einer benzolischen Lösung der Rhodamin *O*-Base dieser Stoff an die *Grenzfläche des Wassers mit ähnlicher Farbe* übergeht, wie er sie *in Wasser gelöst* haben würde, wenn er sich darin bei grösseren Konzentrationen sichtbar verteilte. Wenn

wir uns nun erinnern, dass z. B. Thymolsulfonphthalein aus wässeriger Lösung an die Grenzfläche des Benzols mit gleicher Farbe geht, wie es sie bei grösseren Konzentrationen in Benzol gehabt hätte, dann erkennt man hier klar den Gegensatz, der zwischen Adsorption aus Wasser an Benzol und der Adsorption aus Benzol an Wasser besteht.

Die Grenzfläche Benzol-Wasser sollte in ihrem Verhalten einem in Benzol gelösten Stoffe gegenüber hier einen ähnlichen Fall verwirklichen, wie er auch bei der Adsorption aus dem Gaszustand an einen nicht gasförmigen Stoff zu erwarten war. Das Benzol mit seiner kleinen D.K. sollte sich demnach auch anderen Stoffen gegenüber, die dem Gaszustand ferner stehen, ähnlich verhalten wie Wasser gegenüber. Das hat sich auch bestätigt. Legten wir feste Körper mit einer grossen Oberfläche in eine farblose benzolische Rhodamin *O*-Baselösung hinein, wie Filtrierpapier oder Quarzpulver, dann färbten sich diese sofort rot.

Um die Möglichkeit ausschliessen zu können, dass eine dünne Wasserschicht an der Oberfläche dieser Stoffe den Effekt verursacht hat, entwässerten wir die benzolische Lösung mit metallischem Natrium und setzten ausgeglühtes Quarzpulver in glühendem Zustand dazu; die Quarzoberfläche färbte sich auch jetzt rot. Wir möchten auch nicht unerwähnt lassen, dass sich die Oberfläche des metallischen Natriums, das wir zum Entwässern angewandt haben, gleichfalls rot färbte.

Die entgegengesetzte Richtung der Verschiebung chemischer Gleichgewichte bei Adsorption aus Lösungen mit kleiner D.K. an der Grenze von Stoffen mit grösserer D.K. und bei Adsorption aus Lösungen mit grösserer D.K. an der Grenze von Stoffen mit kleiner D.K., ist somit bewiesen. Es zeigte sich in beiden Fällen eine Ähnlichkeit im Verhalten der Grenzflächen zu den Lösungsmitteleigenschaften der angrenzenden Phasen. Es sei ferner hervorgehoben, dass an Grenzflächen Stoffe existenzfähig sind, die in demselben Zustande im Innern der Lösungen nur bei ganz anderen Konzentrationen beständig sein können. Nun kommen wir zu einer näheren Analyse der Veränderungen, die wir am Farbumschlag erkannt haben.

Die Rhodamin *O*-Base könnte folgende Konstitutionsformel haben[1]):

[1]) Die Isomeriemöglichkeiten bei Annahme von vierwertigem Sauerstoff in den Rhodaminen möchten wir hier nicht diskutieren, doch würde sich auch bei einer solchen Auffassung prinzipiell nichts ändern.

$(C_2H_5)_2N$ —O— $N(C_2H_5)_2$; C—O ; —CO

Laktoide Base.

$(C_2H_5)_2N$ —O— $=N(C_2H_5)_2$; OH ; C ; —COOH

p-chinoide Ammonium-Base.

$(C_2H_5)_2N$ —O— $=N(C_2H_5)_2$; C ; O ; —CO

Betain-Form.

Es war naheliegend anzunehmen, dass die farblose Form, die in Benzol gelöst ist, eine laktoide Base ist. Wir konnten das durch Untersuchung verschiedener Rhodaminderivate wahrscheinlich machen.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind die Formeln verschiedener Rhodamine angegeben nebst den Farben, die sie annehmen, wenn man sie in Wasser bzw. Benzol löst, und auch die Farbänderung, die man beim Durchschütteln ihrer verdünnten benzolischen Lösungen mit Wasser an der Grenzfläche Benzol-Wasser wahrnehmen kann.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass in benzolischer Lösung nur die Ester der Rhodamine gefärbt sind; sie sind es aber, soweit sie untersucht wurden, durchgehend. Wie aus den Formeln leicht ersichtlich, verhindert aber die Estergruppe die Umwandlung der Chinoidform in die lactoide. Es scheint demnach ein Zusammenhang zwischen der Möglichkeit einer lactoiden Form und dem Auftreten einer farblosen Modifikation in benzolischer Lösung vorhanden zu sein. — Man sieht ferner aus der Zusammenstellung, dass die Farbe der in Benzol gelösten Form bei Rhodamin $6G$ extra und Rhodamin $3G$ extra noch von der in Wasser gelösten verschieden ist, und

Tabelle 3.

Name des Farbstoffes	Konstitutionsformel	Farbe im Wasser	Farbe im Benzol	Farbe an der Grenze
Rhodamin *O*	$(C_2H_5)_2N$–[ring]–O–[ring]=$N(C_2H_5)_2$ / OH; C; –COOH	rot	farblos	rot
Rhodamin *G* extra . .	H $(C_2H_5)N$–[ring]–O–[ring]=$N(C_2H_5)_2$ / OH; C; –COOH	rot	farblos	rot
Rhodamin *S* extra . .	$(CH_3)_2N$–[ring]–O–[ring]=$N(CH_3)_2$ / OH; C; $C_2H_4.COOH$	rot	farblos	rot
Rhodamin 3 *B* extra .	$(C_2H_5)_2N$–[ring]–O–[ring]=$N(C_2H_5)_2$ / OH; C; $-CO.OC_2H_5$	rot	rot	rot
Rhodamin 6 *G* extra .	$(C_2H_5)N$ H –[ring]–O–[ring]=N OH, C_2H_5, H; C; $-CO.OC_2H_5$	rot	gelb	rot
Rhodamin 3 *G* extra .	H_2N CH_3 –[ring]–O–[ring]=$N(H_3C)_2$ / OH; C; $-CO.OC_2H_5$	rot	gelb	rot

dass die Farbe an der Grenze in jedem Falle der Farbe der wässerigen Lösung weitgehend ähnlich ist. Diese Farbe zeigte nicht nur die Grenze Benzol-Wasser beim Schütteln, sondern auch Quarzpulver nahm diese Farbe an, selbst in Lösungen der Rhodaminester, die in Benzol gelb waren[1]).

Dieses Verhalten kann einheitlich gedeutet werden, wenn man annimmt, dass die farblosen Formen die lactoiden Formen der Farbbasen sind, dagegen jede gefärbte Form eine chinoide Konstitution besitzt. Die Umwandlung, die sich an der Grenze von Wasser vollzieht, ist somit bei den Rhodaminen, die in Benzol farblos sind, eine Lactoid-Chinoidumwandlung. Die chinoide Form könnte noch immer die chinoide Ammoniumbase oder die Betainform sein. Die Chinoidbase enthält aber ein Wassermolekül mehr als die lactoide Form. Es wäre möglich, dass an der Grenze des Wassers ein Wassermolekül in die Lactoidform eintritt, aber da dieselbe Umwandlung auch an der vollständig wasserfreien Grenzfläche des geglühten Quarzpulvers vor sich geht, ist diese Annahme mit grosser Wahrscheinlichkeit auszuschliessen. Es bliebe dann nur noch die Betainform übrig. Nun kommt uns der weitere Umstand zur Hilfe, dass die Rhodaminester im Benzol gelb, an der Grenze aber rot sind — eine Farbenänderung, der man eine kleine Verschiebung im Absorptionsspektrum gleichsetzen kann. Da — wie gesagt — diese Ester im Benzol auch in chinoider Form gelöst sind, kann man diese Farbenänderung einfach nur durch Annahme einer Dissoziation der Ester verstehen. Das Produkt könnte hier Alkohol und die freie Betainform sein. — Seit den Untersuchungen von Bredig, Küster u. a. wird es aber immer wahrscheinlicher, dass Betaine und betainähnliche Stoffe im sogenannten Zwitterionenzustand vorkommen[2]). Bei Annahme dieser Form würde sich das Rhodamin an der Grenze aus der Lactoidform (bei den nicht veresterten Formen) in die Zwitterionenform umwandeln, die sowohl aus der Dissoziation der Ammoniumbase wie auch aus der Sprengung des Betains abgeleitet werden kann. Dieselbe Form wäre auch das Produkt der Dissoziation der veresterten Rhodamine, ihr könnte dann die rote Farbe zukommen.

---

[1]) Eine Erscheinung ähnlicher Art beschrieben schon Freundlich und Losev in ihrer S. 5 zitierten Arbeit, indem sie bemerken, dass Benzol aus Kohle, die mit Kristallviolett gefärbt wurde, den Farbstoff mit gelblich-brauner Farbe herauslöst. Ein Filtrierpapierstreifen aber, den man in dieses Benzol taucht, färbt sich tief blauviolett. [2]) N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. **104**, 147. 1923.

$(C_2H_5)_2N$—O—$N(C_2H_5)_2$ $(C_2H_5)_2N$—O—$=N^+(C_2H_5)_2$

C O CO C —COO^-

Lactoid. Zwitterion.

Rhodamin 0.

Wie dem auch sei, es scheint sichergestellt zu sein, dass wir es in diesem Falle mit einer Umwandlung eines lactoiden Moleküls in eine Chinoidform zu tun haben[1]), mit der wahrscheinlich auch eine Dissoziation Hand in Hand geht, die sich bei den Rhodaminestern ohne die Lactoid-Chinoidumwandlung vollzieht.

Ist die Zwitterionenbildung vorhanden oder nicht, schon die Lactoid-Chinoidumwandlung entspricht einer Umwandlung von der innerlich abgesättigteren Form in die weniger abgesättigte. Dieser Vorgang entspricht also seiner Richtung nach den Polanyischen Vorstellungen über Gasadsorption.

Selbstverständlich müssen die eingangs angeführten Gesetzmässigkeiten die Erscheinungen unabhängig von den später entwickelten Vorstellungen beherrschen. Es war daher zu erwarten, dass die rote Form der Rhodamin *O*-Base die Grenzflächenspannung des Benzols gegen Wasser stärker erniedrigt als die farblose Form. Dies nachzuweisen war nicht möglich, da doch an der Grenze immer die rote Form beständig ist. Wir konnten nur nachweisen, dass eine gesättigte wässerige Lösung der Rhodamin *O*-Base, die mit $^1/_4$ ihres Volumens Benzol im Gleichgewicht stand, gegen dieses eine Grenzflächenspannung hatte, die mit etwa 20 % niedriger war als die Grenzflächenspannung Benzol-Wasser. Die Messungen wurden mit der Steighöhenmethode ausgeführt. Dieser Befund beweist nicht viel, ein entgegengesetzter Befund hätte unseren Erwartungen widersprochen.

Aus dem angeführten Material ergibt sich einwandfrei das besondere chemische Verhalten der Grenzflächen. Was die Richtung der Verschiebung der Gleichgewichte betrifft, bewährte sich auch das

---

[1]) Mit einer Carbinol-Chinoidumwandlung an elektropolaren Grenzflächen hat man auch bei den „Elektropie"-Erscheinungen Karcags zu tun. Biochem. Ztschr. **138**, 344. 1923.

Prinzip, dass die Grenzfläche ähnliche Eigenschaften zeigt, wie sie das Phaseninnere hätte, wenn es als Ort chemischer Reaktionen zugänglich wäre. Diese Feststellung erlaubt es vielleicht auch, in die Eigenschaften des Innern solcher Körper Einblick zu bekommen, von denen uns nur die Grenze zugänglich ist. Andererseits ist die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften einer Flüssigkeit als Lösungsmittel und als Ort chemischer Reaktionen nicht nur durch Auflösen eines Stoffes zu verändern, sondern auch durch feines Dispergieren eines unlöslichen Stoffes. Das System als ganzes wird in seinem Verhalten durch den dispergierten Stoff der Grösse seiner Grenzflächen entsprechend beeinflusst. Dieses Prinzips bedient sich wohl oft die belebte Natur, wenn sie die veränderten Eigenschaften von Zellen — als Reaktionsorte und als Lösungsmittel — durch Stoffe zustande bringt, die in kolloider Verteilung an ihren ungeheuren Grenzflächen ihre sonst nicht zur Geltung kommenden Eigenschaften entfalten können[1]).

VI.

Bisher haben wir chemisch gut definierbare, zumeist reversible Vorgänge behandelt, die sich an Grenzflächen abspielen. Grenzflächen haben aber auch auf Vorgänge etwas anderer Art einen grossen Einfluss, und diese Vorgänge waren eigentlich die ersten, an denen der Einfluss der Grenzflächen richtig erkannt wurde. Auf Experimentelles wollen wir hier nur kurz eingehen, da schon viele alte Untersuchungen vorliegen. Es sind die bekannten „Haptogenmembranen"[2]), die an der Grenzfläche einer wässerigen Eiweisslösung gegen Öl entstehen, sowie die Niederschläge von Pepton, Eiweiss usw., die Ramsden[3]) durch Schütteln von Pepton, Eiweisslösungen usw. erhalten konnte. Dass es sich hierbei nicht um einfache Anreicherung, sondern um eine Umwandlung dieser Stoffe an der Grenze Wasser-Luft bzw. Wasser-Öl als Wirkung der Capillarität handelt, schrieb zuerst Metcalf[4]). Auch die Erscheinung, dass ein mit Elektrolyten versetztes Goldsol beim Schütteln mit Luft koaguliert, wie es Zsigmondy[5]) beschrieben hat, gehört hierher, sowie auch die Erscheinung, dass viele Sole, die wenig Elektrolyt enthalten, an dem Berührungswinkel Sol-Glaswand-Luft zu koagulieren anfangen[6]).

[1]) D. Deutsch, Arch. f. exper. Zellforsch. **6**, 440. 1928. [2]) F. M. Ascherson, C. r. 1838. 12. [3]) Ramsden, Z. physikal. Chem. **47**, 336. 1904. [4]) W. V. Metcalf, Z. physikal. Chem. **52**, 1. 1905. [5]) R. Zsigmondy, Z. anorgan. Chem. **96**, 265. 1916. R. Zsigmondy, Z. Elektrochem. **22**, 102. 1916. [6]) M. Neidle, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2334. 1917.

Wir möchten die Verhältnisse an Hand eines einfachen Versuchs darstellen. Schüttelt man ein stabiles Arsentrisulfidsol oder, wie es ZSIGMONDY gemacht hat, ein Goldsol mit Luft oder einer indifferenten organischen Flüssigkeit wie Hexan, dann merkt man an der Grenze weder Flockung noch Anreicherung; schüttelt man dagegen ein geflocktes Sol, dann sammeln sich die Flocken an der Grenzfläche an. Schüttelt man nun ein Sol, dem man nur Spuren von *NaCl* zugesetzt hat, die nur eine minimale Trübung verursachen, dann merkt man beim Schütteln eine Koagulation. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die geflockten Teilchen an der Grenzfläche angereichert werden, während dies bei den fein verteilten Teilchen nicht zu merken ist. Die Flockung eines instabilen Sols ist dann so aufzufassen, dass diese Reaktion, die zu oberflächenaktiveren Produkten — den aggregierten Teilchen — führt, an der Grenzfläche schneller vor sich geht. Da aber die Aggregation von Kolloidteilchen manchmal ein irreversibler Vorgang ist, so wirkt in diesem Falle die Vergrösserung der Grenzflächen sozusagen katalytisch auf die Flockung. Dass die aggregierten Teilchen eine grössere Tendenz haben, aus dem Innern des wässerigen Sols heraus an die Grenzfläche des Gases oder einer organischen Flüssigkeit zu gelangen als die weniger aggregierten Teilchen, entspricht unseren Vorstellungen, nach denen die stärker geladenen, innerlich weniger abgesättigten Kolloidteilchen stärker durch das Wasser zurückgehalten werden als die durch Zusammentritt mehr abgesättigten aggregierten Teilchen. Dass bei praktisch vollkommen stabilen Solen die Koagulation an der Grenzfläche noch nicht zustande kommt, entspricht dem Umstande, dass hier die elektrischen Abstossungskräfte noch so stark wirksam sind, dass sie selbst an der Grenze noch zum Stabilisieren ausreichen, oder anders ausgedrückt, dass der Zuwachs an Capillaraktivität der durch Zusammentreten zweier Teilchen entstandenen Aggregate noch immer zu klein ist, um eine Vergrösserung der Aggregationsgeschwindigkeit zu bewirken.

Nun steht aber diese ganze Vorstellung scheinbar im Widerspruch mit der so oft gefundenen Tatsache, dass lyophobe Kolloide und auch viele lyophile die Oberflächenspannung des Wassers nicht erniedrigen. Besonders Wo. OSTWALD[1]) betonte, dass es gar

[1]) Wo. OSTWALD und A. STEINER, Kolloid-Ztschr. **36**, 342. 1925. Wo. OSTWALD und M. MEISSNER, Kolloidchem. Beih. **26**, 1. 1928.

keinen Parallelismus zwischen Oberflächenspannung von Solen und ihrer Tendenz zur Aggregation an Grenzflächen, zur Häutchenbildung, ja selbst zur Schaumfähigkeit gibt.

Wir wollen zuerst prüfen, ob man überhaupt berechtigt ist, den GIBBSschen Satz auf Kolloide anzuwenden. EINSTEIN[1]) konnte zeigen, dass sich suspendierte oder kolloide Teilchen nach der kinetischen Theorie der Wärme von gelösten Molekülen nur durch ihre Grösse, nicht aber durch ihr osmotisches Verhalten unterscheiden. Dieselbe Überlegung führt auch zur Anwendbarkeit des GIBBSschen Satzes auf Kolloide. Nur ist es selbstverständlich, dass es bei den Konzentrationsänderungen an Grenzflächen nicht auf die Oberflächenspannungen der Sole ankommt, sondern auf die Änderungen der Grenzflächenspannung bei Änderung des osmotischen Druckes, der durch das Sol ausgeübt wird. Dies entspricht der Gleichung (1) auf S. 354. Die an der Oberfläche eines Sols angereicherte Menge des Kolloids ist proportional der Solkonzentration und der Abnahme der Oberflächenspannung mit dem osmotischen Druck des Sols. Es ist daher nicht statthaft, die Anreicherung an Oberflächen mit den absoluten Werten der Oberflächenspannungen zu vergleichen. Prüft man aber die eben diskutierte Beziehung, dann zeigt sich kein Widerspruch mit der Erfahrung; denn die osmotischen Drucke von Solen sind ja wegen der, im Vergleich zu den echten Lösungen, geringen Teilchenzahl so klein, dass die entsprechenden Oberflächenspannungserniedrigungen die Grenzen der Messbarkeit aus denselben Ursachen nicht überschreiten können, wie dies auch ihre osmotischen Drucke nicht tun. Findet man daher eine grosse Anreicherung an der Oberfläche eines Sols bei kleiner Oberflächenspannungsänderung, so ist das der Grösse von $\frac{-d\sigma}{dp}$ zuzuschreiben, die durch die entsprechende Kleinheit von dp verursacht ist. Will man aber die Oberflächenspannung auf die Mengenkonzentration beziehen, so muss man nach Gleichung (2) auf S. 354 bedenken, dass man dann den Konzentrationszuwachs an der Oberfläche nicht in Grammen, sondern in Molen zu messen hat. In Molen (d. h. die Anzahl der Kolloidteilchen dividiert durch die LOSCHMIDTsche Zahl) ausgedrückt findet man aber an der Oberfläche von Solen nur eine verschwindend kleine Anreicherung der Kolloidteilchen. Die scheinbare grosse Adsorption ist

[1]) A. EINSTEIN, Ann. Phys. 17, 549. 1905.

nur durch die Grösse eines jeden Einzelteilchens verursacht, da schon verhältnismässig wenige Einzelteilchen eine bedeutende Menge darstellen.

Wir möchten deshalb behaupten, dass es gar keinen Grund gibt, an der Anwendbarkeit des GIBBSschen Satzes auch für Kolloide zu zweifeln. In diesem Falle haben wir aber auch das Recht, die Beschleunigung der Aggregationsgeschwindigkeit an Grenzflächen wässeriger Sole der grösseren Oberflächenaktivität der aggregierten Teilchen im Verhältnis zu den nicht aggregierten zuzuschreiben.

Wir haben gar keinen Grund an der Allgemeingültigkeit des richtig angewandten GIBBSschen Satzes zu zweifeln, und es besteht eigentlich eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den Tatsachen, den mehr theoretischen Betrachtungen über die verschiedene Affinität der Teilchen zu der Grenze und dem GIBBSschen Satze. Man könnte daher vielleicht auch umgekehrt aus der Anreicherung an Oberflächen auf die Oberflächenaktivität schliessen. Die Versuche zeigen bei sehr vielen hydrophoben Solen eine Anreicherung der gröberen Teilchen an der Oberfläche bzw. eine Koagulation an der Grenzfläche. Das bedeutet, dass in Gleichung (1) Γ positiv ist, somit muss $\frac{d\sigma}{dc}$ negativ sein, mit Worten, die gröberen Teilchen erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers. Der Unterschied, den man zwischen hydrophoben und hydrophilen Solen bisher machte, nachdem die ersteren oberflächeninaktiv sind, scheint demnach nicht berechtigt zu sein. Es bestand ja ein gewisser Widerspruch zwischen dem Umstand, dass hydrophobe Teilchen oberflächeninaktiver sein sollten als die hydrophilen, und den Erfahrungen, nach welchen Stoffe um so weniger oberflächenaktiv sind, je löslicher und je stärker hydratisiert sie sind. — Wir glauben den Tatsachen gerecht zu werden, wenn wir annehmen, dass hydrophobe Sole die Oberflächenspannung nur deswegen nicht erniedrigen, weil sie sehr arm an Teilchen sind (oder anders ausgedrückt, weil sie einen verschwindend kleinen osmotischen Druck haben).

Bei Betrachtung der Koagulationsvorgänge an Grenzflächen ergibt sich noch die Frage, ob man nicht manchmal folgende Ausdrucksweise mit Nutzen anwenden könnte. Die Grenzfläche Wasser-Gas und ähnliche verhält sich nach den Erfahrungen an molekular gelösten Stoffen wie eine Phase mit kleiner D.K. In einer solchen Phase flocken aber die Kolloidteilchen in Gegenwart bestimmter Konzentrationen bestimmter Elektrolyte leichter aus als im Wasser. Der nötige Zusatz von $NaCl$ in ZSIGMONDYS und unseren Versuchen ist dann so zu verstehen, dass die

Grenzfläche die *NaCl*-Flockung des Sols sensibilisiert analog den Versuchen von Freundlich und Rona[1]), die gezeigt haben, dass Lösungsmittel mit kleiner D.K. die Flockung durch *NaCl*-Zusatz sensibilisieren. Eine solche Beschreibungsart könnte vielleicht einmal zu einer einheitlichen Theorie der Sensibilisierungserscheinungen führen. Man sieht nämlich, dass andere Kolloide, z. B. Eiweiss, in den Versuchen von Brossa und Freundlich[2]) ganz gleichartig wirken wie die Erniedrigung der D.K. durch zugesetzte organische Stoffe. Das könnte unter Umständen so gedeutet werden, dass der Zusatz von Eiweiss gleichbedeutend ist mit dem Zusatz von Grenzflächen eines Stoffes, der seine Wirksamkeit nur an seiner Grenzfläche ausüben kann, und da sich diese Grenzflächen wie Phasen mit kleiner D.K. verhalten, haben wir es mit derselben Erscheinung zu tun, wie etwa bei der Sensibilisierung durch gelöste organische Stoffe.

Zusammenfassung.

1. Wässerige Lösungen von Indicatoren — wie Thymolsulfonphthalein oder Malachitgrün —, deren p_H in der Nähe ihres Umschlagpunktes liegt, zeigen beim Durchschütteln mit indifferenten unmischbaren Flüssigkeiten wie Benzol, Toluol, Hexan, Pentan, Paraffinöl, Petroläther an den beim Durchschütteln entstehenden Grenzflächen einen Farbumschlag. Dieser Farbumschlag entspricht bei Indicatorsäuren einer scheinbaren Säuerung, bei Indicatorbasen einer scheinbaren Alkalisierung der Grenzflächen. Nach der Entmischung der wässerigen und organischen Phase kehrt die ursprüngliche Farbe zurück.

2. Denselben Farbumschlag bekommt man auch an der Grenzfläche von Indicatorlösungen mit Luft oder Wasserdampf, indem sich z. B. der Schaum einer gelben Thymolsulfonphthaleinlösung rotviolett färbt.

3. Die Farbe der Indicatoren an der Grenzfläche entspricht der Farbe, die sie in organischen Lösungsmitteln bei Verteilung aus konzentrierteren wässerigen Lösungen annehmen würden.

4. Schwermetallsalze von Farbsäuren, z. B. Silbereosinat, zeigen beim Durchschütteln ihrer Lösungen mit Benzol, Pentan, Luft usw. auch einen Farbumschlag und flocken dabei aus.

5. Aus diesen Versuchen wurde gefolgert, dass die elektrolytische Dissoziation an der Grenzfläche wässeriger Lösungen gegen Luft und Flüssigkeiten mit kleiner D.K. kleiner ist als im Innern der Lösung.

6. Farbstoffe, wie die Rhodamin *O*-Base, die in Benzol farblos sind, zeigten in Konzentrationen, bei denen aus der benzolischen Lösung

[1]) H. Freundlich und P. Rona, Biochem. Ztschr. 81, 87. 1917. [2]) A. Brossa und H. Freundlich, Z. physikal. Chem. 89, 306. 1915.

praktisch kein Farbstoff ins Wasser übergeht, mit Wasser geschüttelt an der Grenzfläche der benzolischen Lösung mit Wasser einen Farbumschlag in rot. Nach dem Entmischen werden beide Phasen wieder farblos.

7. In der farblosen benzolischen Lösung derselben Farbstoffe färben sich Quarzpulver und Filtrierpapier ebenfalls rot.

8. Das Verhalten dieser Farbstoffe liess sich als eine Verschiebung eines Lactoid-Chinoidgleichgewichtes zugunsten der chinoiden Form an der Grenzfläche Benzol-Wasser, bzw. Benzol-Quarz erkennen.

9. Rhodaminester, z. B. Rhodamin 6 *G* extra, das in benzolischer Lösung gelb ist, zeigten an der Grenze von Wasser oder Quarzpulver ebenfalls einen Umschlag in rot.

10. Der letztgenannte Farbumschlag wurde als eine vergrösserte Dissoziation eines Esters an der Grenzfläche des Benzols mit Wasser bzw. Quarz gedeutet.

11. Alle angeführten Versuche zeigten den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Grenzfläche und dem Phaseninnern, sowie das entgegengesetzte Verhalten der Grenzflächen des Typus Wasser-Gas und des Typus Gas-Wasser.

12. Die Versuche zeigten auch, dass unter Umständen an Phasengrenzen Stoffe existenzfähig sind, die im Innern der Phasen unter denselben Bedingungen nicht vorhanden sind.

13. Die Beschleunigung der Aggregation von Kolloidteilchen an Grenzflächen wässeriger Sole, wurde als Folge der grösseren Oberflächenaktivität aggregierter Teilchen im Vergleich zu der der Einzelteilchen nachgewiesen.

14. Die geringe Erniedrigung der Oberflächenspannung durch hydrophobe Kolloide wurde als Folge ihrer geringen Teilchenzahl erkannt.

Herrn Prof. Freundlich danke ich für seine wertvollen Ratschläge und für sein dauerndes Interesse, mit dem er diese Arbeit verfolgte.

Diese Arbeit ermöglichte mir das kgl. ungarische Ministerium für Kultus- und Unterrichtswesen durch Aufnahme in das Collegium Hungaricum zu Berlin, die Fortsetzung dieser Arbeit wurde dann durch ein Stipendium des Haber-Stipendienfonds des Kaiser Wilhelm-Instituts möglich gemacht. Ich möchte hier sowohl dem ungarischen Ministerium wie dem Stipendienfonds meinen Dank sagen.

Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XVI.

Über die Umkehrung der Traubeschen Adsorptionsregel.

Von

Boris Nekrassow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 28.)

Es wird gezeigt, dass die bekannte TRAUBEsche Adsorptionsregel für homologe einbasische Säuren bei Zuckerkohle als Adsorbens eine vollständige Umkehrung erleidet.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde es qualitativ angedeutet, dass bei der Adsorption von homologen einbasischen Säuren aus wässerigen Lösungen an Zuckerkohle die adsorbierten Mengen, entgegen der TRAUBEschen Regel, von niederen zu höheren Gliedern der Reihe kleiner werden.

Diese Erscheinung wurde nun quantitativ verfolgt, indem die Adsorptionsisothermen (bei 16°) der betreffenden Säuren gemessen wurden.

Zur Herstellung des Adsorbens wurde reinster Rohrzucker im Graphittiegel über Gebläsebrenner verkohlt, das erhaltene Produkt fein zerrieben, über Nacht mit 4 norm. Salpetersäure (400 cm^3 auf 100 g Kohle) stehen gelassen und nachher eine Stunde lang gekocht. Die mit Salpetersäure bearbeitete Kohle wurde abgesaugt, mit 1 Liter Wasser eine Stunde lang gekocht und nochmals abgesaugt. Diese letzte Operation wurde dreimal wiederholt. Dann wurde die Kohle bei 150° getrocknet und im elektrischen Ofen im Vakuum bei 850° eine Stunde lang geglüht. Ascheghalt der benutzten Kohle betrug 0·17%.

Die Versuchsmethodik war dieselbe, welche früher (loc. cit.) beschrieben wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 9 angegeben und im Diagramm I im logarithmischen Netz graphisch dargestellt. Dabei sind alle Adsorptionswerte in Millimolen ausgedrückt, und zwar für die Anfangskonzentration (c_1) bzw. die Gleichgewichtskonzentration (c_2) entsprechen die Zahlen dem ganzen angewandten Volum der Lösung (15 cm^3), dagegen für die adsorbierten Mengen ($a_{gef.}$) die

[1]) Z. physikal. Chem. 1928 (im Druck).

Tabelle 1. Ameisensäure.

$k = 0{\cdot}546. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}347.$

C_1	C_2	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$
0·064	0·002	0·062	0·062
0·098	0·005	0·093	0·086
0·133	0·014	0·119	0·123
0·247	0·055	0·192	0·199
0·473	0·175	0·298	0·299
1·05	0·58	0·47	0·45
1·34	0·81	0·53	0·51
4·21	0·41	0·80	0·84

Tabelle 2. Essigsäure.

$k = 0{\cdot}238. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}348.$

C_1	C_2	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$
0·029	0·002	0·027	0·027
0·061	0·011	0·050	0·049
0·124	0·044	0·080	0·080
0·234	0·119	0·115	0·113
0·47	0·31	0·16	0·16
0·03	0·80	0·23	0·22
1·66	1·38	0·28	0·27
4·27	3·90	0·37	0·38

Tabelle 3. Propionsäure.

$k = 0{\cdot}111. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}249.$

C_1	C_2	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$
0·030	0·004	0·026	0·029
0·056	0·016	0·040	0·040
0·120	0·061	0·059	0·056
0·236	0·164	0·072	0·071
0·46	0·37	0·09	0·09
1·00	0·89	0·11	0·11
1·66	1·54	0·12	0·12
4·19	4·04	0·15	0·15

Tabelle 4. n-Buttersäure.

$k = 0{\cdot}056. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}205.$

C_1	C_2	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$
0·021	0·004	0·017	0·018
0·048	0·020	0·028	0·025
0·112	0·080	0·032	0·033
0·231	0·192	0·039	0·040
0·50	0·45	0·05	0·05
1·04	0·98	0·06	0·06
1·65	0·59	0·06	0·06
4·41	4·34	0·07	0·08

Tabelle 5. n-Valeriansäure.

$k = 0{\cdot}032. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}125.$

C_1	C_2	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$
0·019	0·004	0·015	0·016
0·030	0·012	0·018	0·018
0·047	0·025	0·022	0·020
0·073	0·050	0·023	0·022
0·158	0·134	0·024	0·025
0·218	0·191	0·027	0·026
1·29	1·26	0·03	0·03
4·15	4·11	0·04	0·04

Tabelle 6. n-Capronsäure.

$k = 0{\cdot}020. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}113.$

C_1	C_2	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$
0·012	0·002	0·010	0·010
0·023	0·011	0·012	0·012
0·037	0·023	0·014	0·013
0·076	0·062	0·014	0·015
0·222	0·207	0·015	0·017
0·49	0·47	0·02	0·02
1·16	1·14	0·02	0·02

Millimolzahlen, die durch 0·5 g der Kohle (angewandte Menge des Adsorbens) adsorbiert werden. Die Berechnung der Resultate ($a_{ber.}$) wurde nach der gewöhnlichen Gleichung der Adsorptionsisotherme

$$a = k \cdot C_2^{\frac{1}{n}}$$

Tabelle 7. Önanthsäure.

$k = 0{\cdot}018. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}137.$

C_1	C_2	$a_{\text{gef.}}$	$a_{\text{ber.}}$
0·012	0·004	0·008	0·008
0·019	0·009	0·010	0·009
0·032	0·021	0·011	0·011
0·080	0·068	0·012	0·012
0·161	0·147	0·014	0·014
0·325	0·310	0·015	0·015

Tabelle 8. Caprylsäure.

$k = 0{\cdot}015. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}128.$

C_1	C_2	$a_{\text{gef.}}$	$a_{\text{ber.}}$
0·009	0·002	0·007	0·007
0·012	0·005	0·007	0·008
0·020	0·011	0·009	0·008
0·033	0·024	0·009	0·009
0·083	0·072	0·011	0·011

Tabelle 9. Pelargonsäure.

$k = 0{\cdot}015. \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}178.$

C_1	C_2	$a_{\text{gef.}}$	$a_{\text{ber.}}$
0·007	0·002	0·005	0·005
0·012	0·006	0·006	0·006
0·019	0·012	0·007	0·007
0·026	0·019	0·007	0·007
0·033	0·025	0·008	0·008

durchgeführt. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Zahlenwerte der Konstanten k und $\frac{1}{n}$ sind jeder Tabelle beigefügt.

Diagramm I.

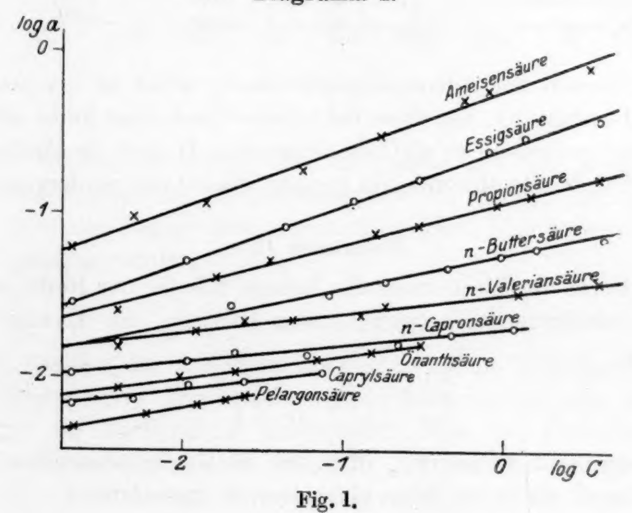


Fig. 1.

Wie aus den Tabellen 1 bis 9 und dem Diagramm I ersichtlich ist, stimmen die berechneten Adsorptionswerte mit den gefundenen ziemlich gut überein. Bemerkenswert ist dabei, dass, wie es besonders das Diagramm I deutlich macht, die Säuren nach den Werten von $\frac{1}{n}$ sich paarweise gruppieren, indem die Werte von $\frac{1}{n}$ für eine Säure mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome und die unmittelbar bevorstehende mit ungerader nahe liegen. Die Werte von k, welche den adsorbierten Mengen für $c_2 = 1$ entsprechen, scheinen auch eine angenäherte Regelmässigkeit aufzuweisen. Sie fallen nämlich von Ameisensäure bis zu Capronsäure, bei welcher die Konzentrationsbedingung $c_2 = 1$ überhaupt noch zu erreichen ist, ziemlich regelmässig ab, wie aus der Tabelle 10 hervorgeht.

Tabelle 10.

Säure	Zahl der C-Atome z	k	$\frac{k_z}{k_{z+1}}$
Ameisensäure	1	0·546	2·29
Essigsäure	2	0·238	2·14
Propionsäure	3	0·111	1·98
Buttersäure	4	0·056	1·75
Valeriansäure	5	0·032	1·60
Capronsäure	6	0·020	

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen selbst ist aus dem Diagramm II ersichtlich. Da diese für höhere Glieder der Reihe sehr nahe zueinander verlaufen, so sind im Diagramm II nur die Anfangsteile der betreffenden Isothermen im grossen Massstabe wiedergegeben.

Diagramm II.

Die Form der Isothermen für höhere Glieder der Reihe erinnert an die „Sättigungsisothermen“. Der Versuch, die LANGMUIRsche Gleichung

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{ac}{ac+1}$$

anzuwenden und daraus Γ_∞, d. h. die Sättigungsadsorption zu ermitteln, ergab allerdings keine befriedigende Resultate.

Was die Ursache der oben bewiesenen Umkehrung der TRAUBEschen Adsorptionsregel anbetrifft, so kann dieselbe von früher (loc. cit.) dargelegten Ansichten über die Struktur der adsorbierenden Kohleoberflächen ausgehend gedeutet werden. Die mit Salpetersäure bearbeitete Zuckerkohle, die aus fast reinem Kohlenstoff bestehen soll, stellt offenbar eine stark (und zwar stärker als Wasser) polare Phase dar. Daher soll die TRAUBEsche Regel, welche für schwächer als Wasser polare Phasen (ursprünglich Luft!) abgeleitet wurde und für solche in der Tat gültig ist, im erforschten Falle eine Umkehrung erleiden.

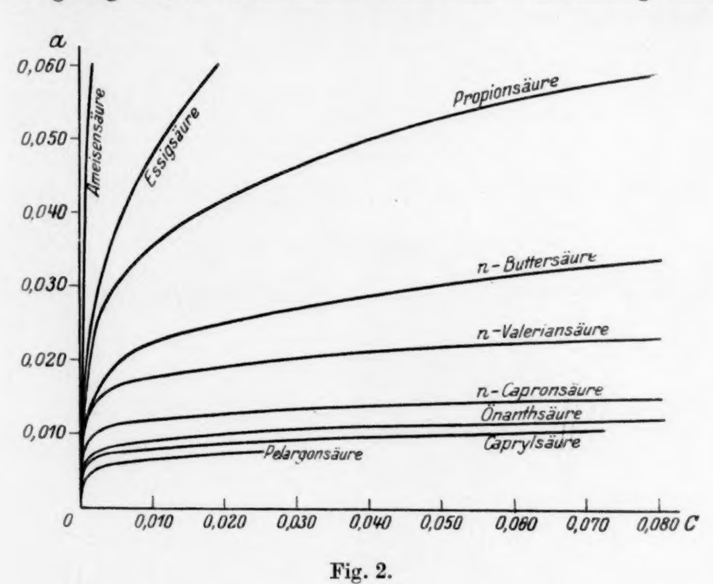


Fig. 2.

Dadurch wird es bestätigt, dass im System mit drei Komponenten keine allgemeingültige Regelmässigkeit aufgestellt werden kann, wenn nicht die Eigenschaften von allen drei Komponenten in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassung.

Es wurden die Adsorptionsisothermen von homologen einbasischen Säuren, von Ameisensäure bis Pelargonsäure, aus wässerigen Lösungen an Zuckerkohle untersucht. Wie die Versuche zeigen, erleidet in diesem Falle die bekannte TRAUBEsche Adsorptionsregel eine völlige Umkehrung. Es wurde versucht, die Ursache solcher Um-

kehrung auf stark polaren Charakter der Zuckerkohleoberfläche zurückzuführen.

Diese Arbeit wurde in der Physik.-Chem. Abteilung des Wissenschaftlich-Chemischen Forschungsinstituts zu Moskau ausgeführt.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. N. SCHILOW für sein Interesse an meiner Arbeit zu danken.

Moskau, Juli 1928.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.